Tome 45 | N° 9-10 | Septembre-Octobre 1948

Revue mensuelle

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LES PHÉNOMÈNES D'ÉCHANGES ISOTOPIQUES ET STRUCTURE MOLÉCULAIRE

(suite)

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Rédaction et Administration
Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Les prochains numéros du Journal contiendront les mémoires suivants :

Mme *A. Prévost.* — Recherches sur la détection et le dosage du rhénium à l'aide de son spectre d'émission X.
A. Kovacs. — Contribution à l'étude de la diffusion et de l'absorption d'eau dans les matières plastiques.
Haïssinsky et Cottin. — Un effet Szilard et Chalmers dans les désintégrations α naturelles.
L. Prigogine et G. Garikian. — Sur le modèle de l'état liquide de Lennard-Jones et Devonshire.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1948

France .... 600 francs
Étranger .... 800 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

Cotisation et Abonnement .... 500 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 600 pour la France et Frs : 800 pour l'Étranger.

Administration :

M. R. PALLAUD, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5^e^
Compte chèques-postaux Paris N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 100 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5^e^

Compte chèques postaux 61-31.

LA DÉTERMINATION DU RENDEMENT DE QUELQUES RÉACTIONS (α, n) PAR L'EFFET SZILARD-CHALMERS

par M. ENGELBERT BRODA

SOMMAIRE

On a obtenu des valeurs préliminaires des rendements des réactions (α, n) pour quelques éléments légers bombardés par les rayons α du polonium, en utilisant « la méthode d'intégration physique de la courbe de distribution de densité », combinée avec une concentration de l'activité du détecteur par effet SZILARD-CHALMERS. On a utilisé comme détecteur le manganèse sous forme de MnO_4Na à 30 %. On montre les possibilités offertes par la méthode.

Au cours d'un travail sur certains aspects du problème de l'énergie atomique, j'ai eu l'occasion de mesurer le rendement de réactions (α, n) dans quelques éléments légers. Les énergies des neutrons dépendent de l'élément et de l'énergie des rayons α. Cette dernière n'est pas uniforme, même si la rad ation est homogène, parce qu'une partie du rayonnement n'agira sur l'échantillon qu'après avoir perdu de l'énergie. La sensibilité des chambres d'ionisation et des plaques photographiques dépend de l'énergie des neutrons. Par conséquent, leur utilisation pour la comparaison du rendement de sources différentes de neutrons présente quelques difficultés. AMALDI, HAFSTAD et TUVE (1) ont cependant mis en œuvre une méthode indépendante de l'énergie des neutrons, basée sur la détermination des activités relatives β, (I), produites dans des détecteurs à différentes distances (R) par les neutrons ralentis par l'eau, et sur la mesure de l'aire limitée par la « courbe de distribution de densité » (IR^2 en fonction de R). BOOTH et HURST (2), FERMI, ANDERSON et SZILARD (3) ont remplacé cette « méthode d'intégration graphique » par la « méthode d'intégration physique ». Dans cette dernière, le détecteur est dissous dans l'eau et la solution agitée après exposition aux neutrons, de sorte que l'intensité du rayonnement d'une partie aliquote est proportionnelle au rendement en neutrons. On utilise comme détecteur le manganèse sous forme de sulfate. Par capture se forme ^{56}Mn radioactif β et de période 158 minutes.

L'intensité produite par une source donnée en solution diluée est proportionnelle à la concentration du détecteur. Mais au point de vue des mesures, l'augmentation de la concentration au delà d'une certaine valeur, assez petite, est inutile : en effet, à cause du pouvoir pénétrant faible du rayonnement β, on ne peut utiliser avec le compteur GEIGER qu'une quantité de détecteur de l'ordre du gramme. L'effet SZILARD-CHALMERS s'impose pour obtenir une utilisation plus complète des neutrons. En effet, si le détecteur dissous se trouve sous forme de molécules donnant lieu à l'effet, l'activité est localisée dans une quantité presque impondérable de matière et, par suite, la concentration du détecteur peut être utilement augmentée. Après irradiation, l'activité est séparée de la solution à l'aide d'un entraîneur. Le principe a été appliqué à la détermination de densités faibles de neutrons par HALBAN, KOWARSKI et MAGAT (4) (détecteur : un bromure organique) et par ROTBLAT (5) (permanganate). La sensibilité de cette méthode (C) doit être comparée à celles des deux méthodes suivantes : méthode de la chambre d'ionisation (A) et méthode de la plaque photographique (B).

A) Une chambre d'ionisation de volume 200 cm³, remplie de méthane sous la pression p atmosphères, contient environ 2.10^{22} atomes d'hydrogène. L'angle solide effectif est environ $4\pi/3$ et la section efficace de diffusion (neutrons de 5 MeV) $1{,}7.10^{-24}$ cm² (6). Par conséquent, une source émettant N neutrons par seconde donnera :

$$\frac{N}{3}\cdot 2\cdot 10^{22}p\cdot 1{,}7\cdot 10^{-24} \sim 0{,}012pN \text{ reculs/seconde.}$$

B) Nous supposons qu'on compte les traces dans 100 champs sur une plaque photographique dont l'émulsion a une épaisseur de 50 μ. Avec un grossissement 1 000, le volume de cette quantité d'émulsion est environ 5.10^{-5} cm³. Si l'émulsion contient 55 mg/cm³ d'hydrogène (plaques Ilford concentrées), c'est-à-dire $1{,}7.10^{18}$ atomes dans le volume indiqué

et si la distance moyenne entre la source et la plaque est un centimètre, on a :

$$\frac{N}{4\pi} 1{,}7 \cdot 10^{18} \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-24} \sim 2 \cdot 10^{-7} N \text{ traces/seconde.}$$

C) Dans une solution saturée de MnO^4Na (voir ci-dessous), presque tous les neutrons disparaissent par capture par Mn ou H. Le rapport des concentrations atomiques Mn : H est environ 1 : 40. Les 2 sections efficaces de capture des neutrons thermiques étant respectivement : 0,33 (7) et $10{,}7 . 10^{-24}$ cm^2 (8) et la capture par résonance par Mn n'étant pas à considérer, à peu près la moitié des neutrons produira ^{56}Mn. En supposant que le rendement radiochimique soit de 80 %, l'efficacité du compteur de 25 % et que l'intensité décroisse de 25 % jusqu'au moment de la mesure, on aura :

$$N \times 0{,}5 \times 0{,}8 \times 0{,}25 \times 0{,}75 \sim 0{,}075 N \text{ coup/seconde.}$$

En conclusion, (B) exige un minimum d'appareillage, mais la sensibilité est inférieure à celle de (A) ou (C) dans ce type d'expériences. Bien que la sensibilité de (A) puisse être supérieure à celle de (C), le fait que (C) ne dépend pas de la section efficace de diffusion et demande un appareil plus simple, peut la rendre préférable comme méthode de comparaison.

Expériences. — Les rayons α étaient ceux d'une source de polonium, préparée à partir d'une solution de Ra (D + E + F) par la méthode suivante : le polonium était d'abord déposé sur une lame tournante de Cu. On dissolvait la lame dans l'acide nitrique et séparait le Cu à l'aide de NH_3 tandis que le Po était retenu par un entraîneur ($Di(OH)_3$). Dans une deuxième étape, les hydroxydes (Di et Po) étaient dissous dans CCl_3COOH à 2 % et la solution électrolysée entre électrodes de Pt. Le Po (au début 25 mC environ) se déposait sur la cathode (0,5 cm^2). A en juger sur l'apparence, la source était très pure. Pour l'utiliser, on l'appliquait fortement sur les surfaces polies des échantillons solides ou on l'immergeait dans les liquides étudiés.

La source et l'échantillon étaient protégés par un tube de laiton, placé au centre d'un récipient de verre (diamètre 17, hauteur utile 23 cm) recouvert de paraffine. Comme dans les essais de ROTBLAT, le détecteur était constitué par MnO_4Na. Le récipient contenait environ 5 litres d'une solution très faiblement alcaline à 30 % de ce sel. Après l'irradiation par les neutrons, 20 mg de SO_4Mn étaient introduits dans la solution, avec agitation, afin de fournir une certaine quantité de MnO_2 comme entraîneur pour ^{56}Mn. Le Mn radioactif, à l'état quadrivalent à cause de l'effet SZILARD-CHALMERS, était séparé par filtration. Les efficacités de filtres de substances diverses telles que le verre fritté, l'amiante, CO_3Ca et le carbone ont été comparées, mais on n'a trouvé aucune différence importante. Par suite, on a choisi la méthode de filtration la plus commode : sur verre fritté. Dans quelques expériences, on a recommencé la filtration après addition d'une quantité de SO_4Mn au filtrat, mais on a trouvé au plus dans le second précipité 0,3 % de l'activité totale. Le rendement ne changeait pas, qu'on ajoute l'entraîneur avant ou après irradiation, et ne dépendait pas de la température de la solution pendant la filtration. Après cette dernière, le MnO_2 était dissous dans l'acide chlorhydrique sur le filtre, la solution additionnée de $ClNH_4$, ClNa (pour supprimer l'adsorption du radiosodium) et de H_2O_2 et NH_3. Après précipitation, le liquide était filtré sur papier et le précipité lavé, séché, calciné (transformé en Mn_2O_3), pulvérisé, versé dans un porteur et compté. L'épaisseur de la couche variait considérablement en raison de la décomposition spontanée de MnO_4Na par les impuretés de l'atmosphère. On tenait compte de l'absorption variable du rayonnement β dans la couche même par un procédé décrit ailleurs (9) ; par suite de la grande énergie des rayons, la correction d'ailleurs n'était pas importante. On comptait de nouveau après la décroissance complète du radiomanganèse pour éliminer les effets de contamination radioactive.

La fraction du ^{56}Mn contenue dans le précipité dépend de la concentration de MnO_4Na et du pH de la solution (10). Dans des conditions données, le rendement est bien reproductible (cf. 5) et la différence entre chaque essai dépasse rarement 2 %. Dans la série des expériences considérées, le rendement était environ 77 %. Le reste du ^{56}Mn, mesuré par précipitation d'une partie aliquote du filtrat par H_2O_2 et NH_3, était sous forme de MnO^-_4. On peut dire que « la rétention » est de 23 %.

Résultats. — Un certain nombre de résultats préliminaires est donné dans le tableau ci-dessous. Les rendements sont exprimés par rapport au rendement d'une source étalon Po-Be, dans laquelle le Be était sous forme d'alliage Be-Al 80 : 20. L'activité de Mn_2O_3 activé par les neutrons émis par l'étalon était de 1.500 coups/minute avec un compteur d'efficacité 4 %. La source elle-même, sans échantillon, émettait un petit nombre de neutrons. L'activité correspondante (4 coups/minute) était déduite dans tous les cas.

Rendements relatifs des échantillons

Echantillons		*Rendement*
H_2O	<	0,3
D_2O	<	0,3
polystyrolène	<	0,3 mais > 0
$(CN)_x$	<	0,3 mais > 0
CaF_2		10,3
Al		1,7
U	<	0,3
Be-Al		100

Pour des raisons indépendantes de notre volonté, ce travail a été interrompu avant qu'on ait pu atteindre des résultats précis. Pour obtenir une précision meilleure, il aurait fallu utiliser un volume de solution plus grand. Des calculs et des expériences réalisés avec deux récipients concentriques remplis de solution de MnO_4K ont montré que la fraction de neutrons sortant est notable. L'énergie moyenne des neutrons et par conséquent la perte de ceux-ci à travers les parois est maximum avec Be comme échantillon. Par suite, les rendements relatifs des autres échantillons sont surestimés. Toutefois, ces résultats préliminaires montrent clairement les possibilités qu'offre la méthode.

Ce travail a été effectué en 1943-44 au Cavendish Laboratory à Cambridge pour le Department of Scientific et Industrial Research. Je remercie M. Feather de l'intérêt constant qu'il m'a témoigné, MM. Dainty et Kandiah qui m'ont assisté dans l'étalonnage de la source ainsi que Mlle Wright de son aide dans les opérations chimiques.

Institut de Physique
de l'Université de Vienne.
Février 1948

BIBLIOGRAPHIE

(1) Amaldi, Hafstad et Tuve. — *Phys. Rev.*, **51** (1937), 896.
(2) Booth et Hurst. — *Proc. Roy. Soc. A.*, **161** (1937), 248.
(3) Fermi, Anderson et Szilard. — *Phys. Rev.*, **56** (1939), 284.
(4) Halban, Kowarski et Magat. — *C. R.*, **208** (1939), 572.
(5) Rotblat. — *British Atomic Energy Report* (1943).
(6) Sleator. — *Phys. Rev.*, **72** (1947), 207.
(7) Manley, Haworth et Luebke. — *Phys. Rev.*, **61** (1942), 152.
(8) Seren, Friedlander et Turkel. — *Phys. Rev.*, **72** (1947), 888.
(9) Guéron, Broda, Grummitt, Kowarski et Wilkinson. — *Proc. Phys. Soc.* (à paraître).
(10) Libby. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **62** (1940), 1930.

POUR LA DISCUSSION VOIR LE MÉMOIRE SUIVANT

L'EFFET SZILARD-CHALMERS PRODUIT PAR NEUTRONS DE DIFFÉRENTES ÉNERGIES

par M. Engelbert BRODA

SOMMAIRE

Dans l'irradiation de solutions de permanganate, la majeure partie du radiomanganèse produit est sous forme quadrivalente, mais une fraction reste à l'état heptavalent. On discute les raisons de cette répartition et on montre que les expériences avec des neutrons d'énergies différentes peuvent aider à l'élucidation du mécanisme.

En relation avec l'utilisation de l'effet Szilard-Chalmers pour la détermination de densités très petites de neutrons ([1]), j'ai commencé une étude du phénomène de rétention. On a observé ([1], [2], [3]) que même dans les solutions diluées de l'ion MnO^-_4, une fraction ($\backsim$ 5 %) du radiomanganèse ^{56}Mn produit dans l'irradiation par neutrons se trouve sous forme d'ion MnO^-_4 tandis que la majeure partie du ^{56}Mn est à l'état quadrivalent. On peut envisager les explications suivantes : 1° Mn^{IV} et Mn^{VII} échangent ; 2° des fragments de Mn^{IV} possédant encore une partie de l'énergie cinétique provenant de l'explosion de l'ion MnO^-_4 par capture d'un neutron, peuvent déplacer Mn^{VII} des ions MnO^-_4 ; 3° l'énergie de l'explosion dans quelques cas n'est pas suffisante pour réduire Mn ; 4° Mn n'est pas réduit dans l'explosion, mais seulement privé d'une partie de l'oxygène ; le produit MnO_2^{+++} peut soit oxyder l'eau, soit réagir avec des molécules contenues dans la solution de façon à reformer l'ion stable MnO^-_4 (Libby ([2])).

1. — Les expériences suivantes montrent que la rétention ne peut être imputée à un échange : 100 cm³ de solution de MnO_4K à 2 % étaient agités pendant une heure avec 5 g MnO_2, nH_2O, fraîchement préparé et exposé aux neutrons. La solution restait inactive. Le fait qu'il n'y ait pas échange ne peut être dû à l'absence de contact entre la poudre et la solution, mais à la stabilité du complexe MnO^-_4. Le fait suivant le montre : dans un essai analogue, 20 % de l'activité étaient en solution si cette dernière contenait SO_4Mn au lieu de MnO_4K. On observait également un échange lent entre une solution de SO_4Mn actif et MnO_2 en poudre, inactif.

2. — On a également l'impression que la rétention ne peut pas être due seulement à une réaction entre ions MnO_4^- et Mn^{IV} « chaud ». La rétention a été étudiée en fonction de la concentration. Des solutions de MnO_4Na à 0,36, à 1,8, à 9,0 et à 30 % et des cristaux de MnO_4Na ont été irradiés. Les rétentions observées dans ces cinq expériences étaient respectivement 6, 9, 24, 23 et 28 %. La chance pour un atome « chaud » de Mn^{IV} de rencontrer un ion MnO^-_4 est assez faible dans les solutions les plus diluées ; néanmoins, la rétention reste considérable. Il faudrait cependant étudier la rétention dans les solutions encore plus diluées.

3, 4. — On peut espérer éclaircir les conditions de possibilité de ce mécanisme en faisant varier l'énergie disponible dans l'explosion de l'ion. L'énergie totale E de recul, après capture d'un neutron lent, est donnée par ([4]) :

$$E = 5,3 \cdot 10^{-10} \frac{E^2\gamma}{m_A} \text{ eV/molécule}$$

où m_A est la masse de l'atome de recul (en unités de masse) et E_γ l'énergie des rayons γ. Une partie (inutile) de l'énergie E se trouve sous forme l'énergie cinétique E_c de la molécule entière et seule la différence $E - E_c$ (= E_v énergie de vibration ou énergie interne) est disponible pour la dissociation de la molécule.

$$E_v = E \frac{m_R}{m_A + m_R}$$

m_R : masse du reste de la molécule, liée à l'atome de recul. Dans le cas de MnO^-_4 (en négligeant l'eau d'hydratation) :

$$E_v = 5,3 \cdot 10^{-10} E_\gamma^2 \frac{64}{(56 + 64)56} \text{ eV/molécule}$$

En supposant que l'énergie totale d'excitation est émise sous forme d'un photon unique d'environ 8 MeV, on trouve :

$$E_v \backsim 320 \text{ eV}$$

Mais on sait que, dans le cas de Mn, l'énergie d'excitation du noyau composé n'est pas émise sous forme d'un seul photon, mais en cascade ; en général, les rayons γ sont émis dans des directions différentes et les reculs individuels se compenseront partiellement. 320 V est donc une valeur maximum.

Il est permis de négliger l'énergie cinétique des neutrons lents capturés. Dans la capture des neutrons rapides, l'énergie cinétique des neutrons se retrouvera en partie sous forme d'énergie d'excitation E_e du noyau composé A s'ajoutant à l'énergie d'excitation E_γ provenant de l'énergie de liaison du neutron. L'autre partie de l'énergie cinétique du neutron apparaîtra sous forme d'énergie cinétique E_K du noyau composé. Les fractions E_e et E_K peuvent être calculées aisément en tenant compte de la conservation de l'impulsion et de l'énergie. Soient m_n et m_A les masses du neutron et du noyau composé (masse du neutron + masse du noyau qui le capture), v la vitesse du neutron avant capture et v' la vitesse du noyau composé. Si la vitesse du noyau qui capture est nulle, on a :

$$m_n v = m_A v'$$

et

$$1/2\, m_n v^2 = 1/2\, m_A v'^2 + E_c$$

après élimination de v' :

$$E_e = 1/2\, m_n v^2 \frac{m_A - m_n}{m_A} \text{ eV/noyau.}$$

L'énergie cinétique du neutron $1/2\, m_n v^2$ peut atteindre 5 MeV pour les neutrons d'une source Rn-Be [5]. Par conséquent pour Mn :

$$E_e = 5 \cdot 10^6 \frac{55}{56} \sim 4,9 \cdot 10^6 \text{ eV/noyau.}$$

$$E_K = 5 \cdot 10^6 \frac{1}{56} \sim 0,1 \cdot 10^6 \text{ eV/noyau.}$$

Évidemment, E_e peut faire augmenter notablement E_γ et l'énergie de recul Compton E. Avec les suppositions faites plus haut, l'augmentation peut correspondre à un facteur 1,6. D'autre part, bien que E_K soit de beaucoup inférieure à E_e, elle est supérieure cependant de plusieurs puissances de 10 à l'énergie du recul Compton dû à l'émission d'un rayon γ d'énergie $E_\gamma + E_e$. Par conséquent avec les neutrons rapides, on ne peut invoquer des obstacles d'ordre énergétique à l'explosion d'une molécule subissant l'effet Szilard-Chalmers.

On doit attirer l'attention sur le fait que le rapport de l'énergie de translation à l'énergie d'excitation intervient deux fois dans l'effet Szilard-Chalmers avec les neutrons rapides : 1° dans la formation du noyau composé ; 2° dans le recul de la molécule tout entière.

Ces expériences d'échanges ont été effectuées en 1943, au Cavendish Laboratory, à Cambridge, où je travaillais pour le Department of Scientific and Industrial Research. Je suis heureux de remercier M. Kowarski de l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ainsi que Mlle Kingdon de son aide dans les opérations chimiques.

Des essais avec des neutrons rapides ont été commencés plus récemment à Vienne.

Institut de Physique
de l'Université de Vienne.
Février 1948.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Broda. — Mémoire précédent.
(2) Libby. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **62** (1940), 1930.
(3) Wilkinson. — Non publié.
(4) Cf. par ex. Starke. — *Phys. Z.*, **42** (1941), 184.
(5) Dunning et Pegram. — *Phys. Rev.*, **45** (1934), 295.

DISCUSSION

Pr Hevesy. — Quelle est l'activité spécifique obtenue par l'effet Szilard-Chalmers avec Mn par rapport à l'activité spécifique initiale. Je pose cette question pour voir s'il n'est pas préférable de remplacer Mn par Dy, afin d'avoir une précision plus grande et une méthode plus commode. Quel est le volume de votre solution ?

M. Broda. — Le volume -- d'ailleurs trop petit pour des résultats précis -- est de l'ordre de cinq litres. Si le rapport des sections efficaces de Dy et Mn est de l'ordre de 100, et la concentration du Mn est 3 m. environ, une activition de Dy égale à celle du Mn serait achevée avec une concentration de 0,03 m, correspondant à une quantité totale de Dy de $\sim$ 20 gr. L'absorption propre des rayons β de cette quantité de matière serait prohibitive.

Pr Hevesy. — S'il s'agit de tels grands volumes, l'utilisation de Dy n'est pas pratique.

Dr Glueckauf. — Il faut regretter que le Dr Broda n'ait pas pu continuer ses recherches sur le rendement des réactions α-n. Il aurait trouvé un parallélisme assez intéressant entre le rendement de la réaction α-n et l'énergie E_α de la liaison de la particule $E_\alpha = {}^{Z}_{A}M + {}^{2}_{4}M - {}^{Z+2}_{A+4}M$ que j'ai observé récemment. Il y a des minima de E_α pour des masses atomiques de 15, 35 et 55 (*) et le parallélisme entre le logarithme du rendement et E_α est presque complet.

Les variations observées sont de 6 à 8 MeV pour les énergies de liaison de la particule α, et de quelques puissances de dix pour les sections efficaces de la réaction α-n. On peut voir que les données provisoires du Dr Broda s'accordent avec ces résultats qui sont fondés sur des expériences très exactes.

(*) E. Glueckauf. — *Proc. Roy. Soc.*, sous presse.

Dr Maddock. — In view of Dr Broda's first communication I should like to ask him for an estimate of the percentage of neutrons captured with fast or resonance energies by the manganese in the detector solutions used. If this figure is appreciable his results will still depend to some extent on the source spectrum.

With reference to the second communication, I have two questions to ask.

1. — Is it not possible that the retention of activity by the permanganate ion depends on the competition of two slow reactions, the oxidation of water by the initial fragment and the disproportionation of the initial fragment by reaction with inactive ions ? The latter reaction would also set a practical limit to the concentration of specific activity that may be achieved by these means. The experimental detection of such a limit has been reported.

2. — The previous explanation is obviously inapplicable to the « rest retention ». Is it possible that the « rest retention » with slow neutron irradiation is a measure of the probability of the recoiling ion losing its energy of radiation of an ultra violet photon before dissociation ? I believe it is important not to ignore the secondary photochemical effects that must always accompany the Szilard Chalmers effect.

M. Haïssinsky. — 1° Après quelle durée de temps M. Broda n'a pas observé d'échange entre MnO_4^- et MnO_2 ?

2° M. Broda avait-il des raisons particulières pour choisir l'oxyde de didyme comme entraîneur de Po (au lieu de La_2O_3 ou Al_3O_2, par ex.) ?

3° Observe-ton un dépôt anodique de Po dans les conditions d'électrolyse décrites par l'auteur ?

M. Broda. — En ce qui concerne la question du Dr Maddock sur le spectre de la source, il y a à remarquer que la section efficace pour la capture de neutrons rapides est très petite. Quant aux neutrons de résonance, le rapport de leur densité à la densité des neutrons lents est indépendant du spectre de la source.

D'autre part, il est tout à fait probable que la compétition des deux réactions mentionnées par Dr Maddock décide de l'importance de la rétention. Il est enfin certain que l'on ne doit pas négliger les réactions photochimiques et on devrait envisager des expériences appropriées dans ce sens, mais il semble difficile de leur attribuer une importance décisive étant données les relations bien connues entre la rétention et la composition chimique du milieu.

A la première question de M. Haissinsky, je répondrai que la durée de l'expérience de l'échange MnO_4^-/MnO_2 était d'une heure. J'ai choisi l'hydroxyde de Dy, comme entraîneur, par suite de sa basicité appropriée (entre celles des hydroxydes d'Al et de La). Je n'ai pas observé de dépôt anodique de Po dans les conditions expérimentales réalisées.

KINETICS STUDIES ON ISOTOPIC EXCHANGE REACTIONS WITH SOME REMARKS ON THEIR RELEVANCE IN CLASSIFICATION OF TYPES OF CHEMICAL BONDING

M. D. KAMEN, J. W. KENNEDY, O. E. MYERS
Dept. of Chemistry and Mallinckrodt Institute
of Radiology, Washington Univ., St-Louis, Mo. (U. S. A.)

Introduction. — The kinetic mechanisms obtaining in systems at equilibrium or in the steady state can be studied directly by the use of isotopic labeling techniques. In typical experiments on isotopic exchange all participating molecular species are in elementic equilibrium and the overall chemical composition of the system is maintained invariant throughout the experimental period. One or more of the reacting molecules is labeled by incorporation of a radioactive or rare isotope of a constituent atom and observations are made on the rate at which isotopic equilibration is attained.

One may note a large literature of such researches. In most instance, however, the purpose of these researches has not been so much to seek correlations between quantities such as specific rate constants determined both in a system at equilibrium and in the same system far from equilibrium but rather to seek correspondences (mostly of a qualitative nature) between type of chemical bonding and the kinetics of isotopic exchange. Few quantitative studies on the kinetics of the equilibrium state are to be found.

In this paper, we propose to discuss briefly the status of researches dealing with studies of chemical bonding types including some remarks of a general character on the characteristics of isotopic exchange reactions. A final section is devoted to a consideration of those few studies available which have sought to correlate equilibrium and non-equilibrium kinetics.

General Considerations. — The rate law for isotopic exchange reaction is first-order in the concentration of isotopic-labeled molecules (McKay, 1938). This generalization is a consequence of the requirement that the overall chemical composition of the reacting system be maintained invariant Thus, suppose the exchange reaction to be written in the form



$$AX + BX' = AX' + BX$$

where the prime symbol refers to the isotopically labeled atom. In such a reaction, there must exist some reversible mechanism whereby the atomic partners are enabled to exchange positions in the molecules AX and BX. Suppose this mechanism dictates a rate of exchange R which is any function of the thermodynamic concentrations and a system variable such as temperature. Then, the first-order law for the exchange of isotope is

$$\frac{dx}{dt} = \mathrm{R}\left(\frac{y}{b} - \frac{x}{a}\right)$$

where a is the concentration in moles/liter of molecules (AX) + (AX′), b the concentration of molecules (BX) + (BX′), x the concentration of isotopic molecules (AX′) and y, the concentration of isotopic molecules (BX′). The generalized equation involving polyatomic types AX_n will be amenable to the same treatment if the concentration of the reacting species are expressed in gram atoms/liter rather than moles/liter. This expression implies that, no matter what the overall rate of the exchange reaction may be, the rate of appearance of isotope label in the molecules initially unlabeled follows a first order law. It is customary to employ formal rather than thermodynamic concentrations in analysis of kinetic data but as will be seen later there appear to be instances in which the use of thermodynamic concentrations (activity coefficient product concentrations) is indicated.

It is easy to show that

$$\mathrm{R}t = -\frac{(a)\,(b) \times 2.303}{(a) + (b)} \log\,(1 - x/x_\infty)$$

where t is the time and x_∞ is the concentration of iso-

tope in AX at equilibrium (time = infinity). The expression x/x_∞ is the fraction of isotope exchanged. By plotting the log of the quantity (1 — fraction exchanged) as ordinate against time (t) as abscissa, one obtains a straight line from which the value of R may be calculated because the quantities (a) and (b) are known and fixed in any given experiment.

The expression relating R to the time for exchange to proceed half-way to equilibrium, $t_{1/2}$, is

$$R = \frac{(a)\,(b)\quad(0.693)}{[(a) + (b)]\; t_{1/2}}$$

One requirement for an isotopic exchange system has been mentioned already, namely, the existence of some reversible equilibrium whereby the reacting molecular species may consummate the exchange. Another requirement is that no isotopic differentiation occur. It is important also to note that side reactions due to radiation effects be obviated in control experiments at different radiation levels. Finally, studies on isotopic exchanges relating to chemical binding and reaction kinetics are most conveniently carried out using homogeneous systems.

Chemical bonding type and rate of isotopic exchange. — The great mass of information gathered about the structure of molecules using methods based on x-ray diffraction, electron-diffraction, magnetic analysis, measurement of electric moments, band and Roman spectrum analysis, etc., has been remarkably well correlated and systematized in terms of the classification of chemical bonds into « covalent », « electro-valent » (ionic) and « metallic » types. A quantum mechanical approach based on the additivity of bond energies calculated from atomic orbitals with corrections for effects of formal charge, differences in electronegativity, etc. (See Pauling, 1939) has been employed. In evaluating correlations involving isotopic exchange data, we may neglect systems in which there exist obvious routes for exchange through ionic mechanisms. Systems involving couples such as Br_2 — Br^-, Hg^{++} — Hg_2^{++}, $Fe(CN)_6^{4-}$ — $Fe(CN_6)^{3-}$, MnO_4^- — MnO_4^-, etc., have been observed to exhibit rapid exchange through electron transfer, either through an ionization mechanism or through an intermediate complex. Useful information about such bonds is infrequently obtained from observations of exchange rates.

More fruitful investigations involve systems for which reaction mechanisms involving bond splitting and dissociation equilibria other than those of ionization are requisite in producing exchange. Bonds between atoms in molecules participating in such exchanges can be classified as « pure » covalent or electrovalent or as a mixture of these two extreme types on the basis of non-isotopic techniques and then the criterion based on rapidity of exchange applied to ascertain whether any correspondence exists between « degree of covalency » and rate of exchange. Adequate analysis in such researches requires quantitative kinetic studies. However some success has been obtained in exhibiting correlations between extremes of covalency and electrovalency assigned on the one hand using a method such as magnetic analysis and, on the other hand rapidity of exchange. *A priori*, there need be no systematic correlation between covalency or electrovalency and rate of isotopic exchange because the factors which influence such exchange, *i, e*, strength of bond, steric hindrance, solvent interactions, equivalent states available, etc., are not clearly defined or disparate for either extreme type, let alone for « mixed » types. The data available at present permit only the rather attenuated statement that any atom bound in a molecule whether by a covalent or electrovalent bond will not exchange with similar atoms in another molecular species unless a mechanism exists for bringing such atoms reversibly into equivalent states. To particularize the data we will discuss briefly a few examples of isotopic exchange research available in the literature. First, we will recall researches illustrating good correlation between covalency and « no exchange » and between ionic binding and « rapid exchange ».

In crystalline diphenyliodonium iodide it has been shown by x-ray analysis (Medlin, 1935) that two iodine bonds are covalent and one ionic. The x-ray data are consistent with a scheme involving the two covalent bonds in the iodonium ion with the ionic bond between the iodonium ion and the iodide viz. $(C_6H_5)_2I^+$ — I^-. When this substance is brought into aqueous solution in the presence of labeled I^- and then recrystallized from solution, labeled iodine is found in the solid. This labeled iodine can be removed with Ag^+ (as the hydroxide), the resulting $(C_6H_5)_2IOH$ containing no labeled iodine. Furthermore no exchange can be detected between the two iodine atoms of the diphenyliodonium iodide itself (Juliusberger, Topley and Weiss, 1935).

It has been shown (Flagg, 1941) that in cobaltous cobalticyanide, there is no exchange between the cobalt atoms. Here the cobaltous atoms are obviously ionic whereas the cobaltic atoms are assumed

to be held mainly by covalent bonds by analogy with other cobaltic complexes for which magnetic susceptibility data are available. Researches have also been reported on the exchange between free oxalate ions and complex oxalates of Al, Fe, Co and Cr (Long, 1941). From measurements of magnetic susceptibility, it appears that the bonds between the central atom and the oxalate ions in the Co complex are covalent whereas in the Fe complex they are mainly electrovalent. On the basis of resolution of isomers, it is assumed that in the Cr complex the bonds are mainly covalent and of the sp^3d^2 type (Johnson, 1932). The Al complex is more likely of the electrovalent type because Al^{3+} has a rare gas structure and coupling or hybridizations of *d* orbitals with *s* and *p* orbitals is considered unlikely. When these complexes are brought into aqueous solution as the alkali salts in the presence of free oxalate ions labeled with C^{11} it is found that ferric and aluminium trioxalate exchange rapidly whereas the Co and Cr complexes show no exchange (Long, 1941).

Many other examples may be cited to support the notion that electrovalent linkages lend themselves to rapid exchange and covalent linkages do not. However the cogency of examples such as those cited is weakened by the fact that in practically all cases the exchange is observed in a polar solvent in which dissociation equilibria operate and what is usually being measured is merely the tendency of ionic linkages to ionize. It is not difficult to find systems in which the readiness of atoms to exchange bears little relation to the assigned bond type.

Thus, when purified chlorophyll, a magnesium porphyrin, is dissolved in 80 % acetone containing labeled Mg^{++}, no exchange takes place (Ruben, Frenkel and Kamen, 1942). One may assume the central Mg^{++} atom to be held primarily by electrovalent linkage because of the high degree of electropositive character of magnesium compared to the coordinating nitrogen atoms of the pyrrole constituents of chlorophyll. Nor does exchange occur between Fe^{+++} and ferriheme, ferrihemoglobin, ferric pheophytin and ferric tetraphenylporphin or between Cu^{++} and cupric pheophytin (Ruben, Kamen, Allen and Nahinsky, 1942) using various mixed solvents to effect a homogeneous system. In ferriheme or ferrihemoglobin, and presumably in the other porphins cited, the magnetic data indicate mainly electrovalent bonding. Yet no exchange occurs. In this connection we may also cite a recent unpublished observation (Barnes and Dorough, 1948) in which it appears that the disodium salt of tetraphenylporphin does not seem to exchange with sodium ion rapidly in acetonitrile solution. One would expect the sodium atoms in such a compound to be linked mainly by electrovalent bonds.

In the studies involving the iron and copper porphins, the exchange characteristics of the couples, (*a*) ferrous ortho phenanthroline-Fe^{++}, (*b*) ferrous-α-dipyridyl-Fe^{++}, and (*c*) magnesium-8-hydroxyquinolate-Mg^{++} were also observed. All of these couples exchanged at measurable rates. Thus in (*a*) 7 % exchange was observed in 4 minutes, 35 % in 1 hour, and complete exchange in 5 days. In (*b*) 25 % exchange occured in 2 hours. In (*c*) approximately 60 % exchange was found in 30 minutes. Magnetic date indicate that in the case of the ferrous-dipyridyl compound the Fe-N bonds are mainly covalent in character. Nevertheless an easily measureable exchange rate with free Fe^{++} was noted.

One may suppose, as the investigators in these researches suggest, that structural factors predominate over bond type in determining exchange rate. In the porphin type structures, it is necessary to break a « fused » ring, i.e. four bonds must be broken simultaneously. Hence one may expect little or no exchange because the fused ring structure does not permit the escape of the central atom and the equilibrium involved is practically irreversible in favor of the bound atom. In the exchangeable compounds studied, the « fused » ring type of structure is not present but there is instead a ring consisting of separated molecules. There exists the possibility of stepwise dissociation with equilibria involving molecular species in wich the metal ion is held by two or less bonds. It would be of interest to extend these investigations to other fused type structures, such as phthalcyanines, phorbins, etc., since it is suggested that all such structures will exhibit no exchange of the central metal ion, even in an extreme case like disodium phthalocyanine. The observation reported for the slow exchangeability of the disodium salt of tetraphenyl porphin appears to be in agreement with predictions based on the « fused » ring hypothesis.

Quantitative Studies on the Kinetic of Systems at Equilibrium. — We may now turn our attention to researches attempting a quantitative correlation of reaction velocity constants determined for systems far removed from equilibrium with the same constants determined at equilibrium employing labeling techniques. Only two such studies appear to exist in the literature.

The first and only study until recently was under-

taken with the system H_3AsO_3 — H_3AsO_4 (Wilson and Dickinson, 1937). The arsenious acid was labeled with the 26 hr. As^{76} isotope. It was found that no exchange occured in dilute acid or alkaline solutions unless easily oxidizable or reducible substances were present. Incorporation of small amounts of iodine into a dilute acid solution of the two arsenic compounds resulted in an easily measurable exchange (20 % in 10 hrs, in 0.1 NH^+ at 25°C). It was assumed that the exchange occured through the oxidation and reduction of iodine according to the equation ·



$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O = H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

Measurements were made at 25°C and 35°C. R, the rate of exchange was calculated using relations similar to those described in this paper under the heading « General Considerations ». It was assumed that a given arsenic atom passed from one valence state to another only through this mechanism. Thus, R was identified with the equilibrium rate of oxidation of arsenious acid, or the equal rate of reduction of arsenic acid. This assumption was tested by determining whether the rates of exchange observed depended on the concentrations of the reactants in a manner established by kinetic studies on non-equilibrium systems (Roebuck, 1902). This was accomplished first by equating R to the kinetic expression shown to be valid for the rate of reduction of arsenic acid, namely $R = k(H_3AsO_4)(H^+)(I^-)$, k being given in liters²/mol.² min. The values of k so calculated were reasonably constant. A further test was made by comparing the absolute values for the constant obtained from the exchange rate with those given in the kinetic studies. The latter values had been calculated (Liebhafsky, 1931) as 6.3×10^{-3} at 0°C and 1.6×10^{-2} at 10°C, the units being the same as those quoted above. Using the Arrhenius equation to extrapolate to 25°C, the value 0.057 was obtained. The value for k from the exchange measurements was 0.071 at 25°C. A similar extrapolation to 35°C, gave a kinetic value for k of 0.125 and an exchange value of 0.154. Thus the agreement was quite satisfactory. The heat of activation calculated from the kinetic data was 14,300 cal/mol.; that calculated from exchange data was 14,100 cal/mol. Thus it was shown that there was no significant difference between the specific velocity constant in the system far from equilibrium as compared with those obtaining at equilibrium, and that the oxido-reduction reaction with iodine was a satisfactory mechanism for the exchange reaction of the arsenic and arsenious acids.

Recently, the exchange kinetics of the system I_2 — IO_3^- have been studied (Myers and Kennedy, 1947). The reaction may be represented as



$$II^{131} + IO_3^- \leftrightarrows I_2 + I^{131}O_3^-,$$

the labeling isotope used being I^{131} with a half-life of 8.0 days. From the considerations presented earlier in this paper we may write the exchange rate R as

$$R = \frac{(I_2)(IO_3^-)}{(I_2) + (IO_3^-)} \times \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

where the concentrations of the molecular species in brackets are expressed in gram atoms per liter and $t_{\frac{1}{2}}$ is the time required for the exchange to proceed half-way to equilibrium. Thermodynamic, rather than formal, concentrations have been employed in analysis of the kinetic data obtained (for reasons stated later in this discussion). The experimental procedure employed has been to determine the fraction of equilibrium exchange as a function of time in separate experiments in each of which a different set of thermodynamic concentrations is employed. The exchange rate R is also given by the usual type of kinetic expression :

$$R = k(I_2)^m(IO_3^-)^n(H^+)^p.$$

If the temperature is maintained constant and the variation in R with the concentration of any single molecular species determined, it is possible to evaluate the various orders m, n and p. Thus.

$$\left(\frac{\partial \log R_t}{\partial \log I_2}\right)_{(IO_3^-),\ (H^+),\ (T)} = m$$

Similar expressions obtain for n and p. Thus, R is determined at various thermodynamic concentrations of iodine holding the temperature and the thermodynamic concentrations of iodic acid and hydrogen ion constant. Log R so obtained is a linear function of log (I_2) with slope equal to m, the order of the reaction with respect to thermodynamic concentrations of iodine. Experiments run at different levels of radioactivity yielded identical results so that it was proven that the exchange rates observed were not influenced by the radioactivity of the lableing isotope.

The experimental values (rate constant units in gr-atoms/l-hr.) at 25°C for m, n and p respectively were : 0.60 ± 0.05, 1.83 ± 0.07 and 1.75 ± 0.15. The corresponding value for k was 4.95.

The activation energy for this exchange was also

determined by a series of measurements over the temperature range 0°C to 50°C and found to be 18,900 ± 300 cal/mol.

It is obvious that a simple bimolecular collision hypothesis does not conform to these data for the values of *m*, *n* and *p*. The data were obtained in solutions of composition corresponding closely to equilibrium conditions for the reaction between iodide and iodate in acid solutions (Latimer, 1938), viz.



$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O : K_{298} = 1.63 \times 10^{47}$$

An attempt was made to correlate the exchange data with a mechanism based on this equilibrium equation. The equilibrium expression for the iodine was solved in terms of the thermodynamic concentrations for iodate, iodide an hydrogen ion and substituted in the exchange rate expression. The relation so obtained resulted in a sixth-order law viz.

$$R = kK^{-1/5}(I^-)^{1.0}(IO_3^-)^{2.0}(H^+)^{3.0}$$

Assuming this correlation to be valid, this expression gives the rate law for the iodide-iodate reaction at equilibrium, the exponents emerging as integral numbers. From the exchange rate constant k and the equilibrium constant K, it could be calculated that the rate constant R, had the value 5.75 (± 0.20) × 10^6 (liter/mol)^5 sec^{-1}, which is in good agreement with the rate constant calculated in a similar way from kinetic data close to equilibrium (Abel et Hilferding, 1928).

However, the validity of the correlation with the equilibrium assumed must be regarded as tentative at the present time. In the original kinetic studies (Abel et Hilferding, 1928) the concentrations of iodide ion were maintained at a low level (~ 10^{-7} M) by the use of silver iodide. At these low concentrations, the data obtained showed good constancy for the specific velocity constants, using formal concentrations and assuming a fourth-order law. Since the isotopic exchange data were obtained in systems exhibiting a similar low level of iodide concentration (~ 10^{-9} M), it is necessary to explain why these data appear to lead to a sixth order law. It is pointed out by the investigators that in the exchange experiments, no constancy for the exchange data is obtained if formal concentrations are employed either for a fourth order or sixth order law. Furthermore in evaluating the iodic acid concentration it appears necessary to use activity coefficient product concentrations to arrive at a proper estimate of the iodic acid concentration at the various ionic strengths of solutions employed (0.02 to 1.0 F.). In this connection studies on the activity coefficients of iodic acid are cited (Abel, Redlich and Hersch, 1934) which would appear to bring into question the use of formal concentrations. When the original kinetic data is recalculated on the basis of thermodynamic concentrations, good constancy is obtained for a sixth-order law. The same statement holds for the data from exchange studies. However absolute values obtained for the specific velocity constant k $K^{-1/5}$ in the two types of study appear to be in disagreement by a factor of five. It is probable that this discrepancy can be removed by a critical examination of the exchange data in terms of the various mechanisms available involving intermedaite complexes such as $H_2I_2O_6$, $H_2I_2O_3$, $H_3I_3O_6$, etc. (Bray, 1930).

REFERENCES CITED

ABEL, E. and HILFERDING. — 1928, *Z. physik. Chem.*, A **136**, 186.

ABEL, E., REDLICH, O. and HERSCH, P. — 1934, *Z. physik Chem.*, A **170**, **112**.

BARNES, J. and DOROUGH, G. — 1948, unpublished.

BRAY, W. C. — 1930, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 3580.

FLAGG, J. F. — 1941, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 557.

JOHNSON, C. H. — 1932, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 845.

JULIUSBERGER, F., TOPLEY, B. and WEISS, J. — 1935, *Jour. Chem. Soc.*, p. 1295.

LIEBHAFSKY, H. A. — 1931, *Jour. Phys. Chem.*, **35**, 1648.

LONG, F. A. — 1941, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1353.

MCKAY, H. A. C. — 1938, *Nature*, **142**, 997.

MEDLIN, W. V. — 1935, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1026.

MYERS, O. E. and KENNEDY, J. W. — 1947, *Paper presented at meeting of American Assoc. Adv. Sci.*, Chicago, Ill. Dec.

PAULING, L. — 1939, *Nature of the Chemical Bond*, Oxford Univ. Press, New York.

ROEBUCK, J. R. — 1902, *Jour. Phys. Chem.*, **6**, 365.

RUBEN, S., FRENKEL, A. W. and KAMEN M. D. — 1942, *Jour. Phys. Chem.*, **46**, 710.

RUBEN, S., KAMEN, M. D., ALLEN, M. B. and NAHINSKY P. — 1942, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2297.

WILSON, J. N. and DICKINSON, R. G. — 1937, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1358.

DISCUSSION

M. Haïssinsky. — Lorsque les auteurs avaient rédigé leur mémoire, ils avaient peut-être raison de dire que l'étude des échanges homogènes par transfert électronique ne conduisait pas souvent à des résultats intéressants du point de vue de la liaison chimique. Mais trois notes courtes, mais très importantes, qui viennent de paraître dans le *J. Amer. Chem. Soc.* (février 1948), sur l'échange dans les systèmes Tl^+/Tl^{+++} et Fe^{++}/Fe^{+++} attirent fortement l'attention sur ce type de réaction. Je reviendrai sur la question dans mon exposé sur les relations entre les phénomènes d'échange et électrochimiques.

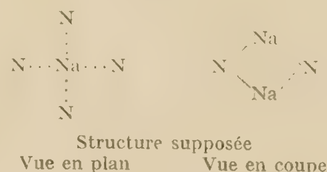
Dans la seconde partie du mémoire, les auteurs donnent les résultats d'une étude cinétique et thermodynamique très poussée sur l'échange iodate/iode. Les conclusions auxquelles ils aboutissent sont d'une grande importance et montrent,

comme je l'ai déjà signalé à propos du travail d'Evans et Sugden, les possibilités qu'offre la méthode d'échange pour l'étude des électrolytes.

Par contre, je ne suis pas entièrement en accord avec les conclusions que les auteurs tirent de la première partie de leur étude, c'est-à-dire sur le rôle prédominant de la structure dans les phénomènes d'échange relativement à celui du type de liaison. On ne peut pas nier que les facteurs structuraux, en particulier l'encombrement stérique, jouent, comme certains autres facteurs, un rôle important dans les échanges. Ils sont d'ailleurs, du moins en partie, déterminés par la nature des liaisons, comme celles-ci sont à leur tour influencées par des facteurs structuraux. Mais pour ne pas se méprendre sur l'importance de chaque facteur, il faut se rappeler que des liaisons réelles d'électrovalence pure ou de covalence pure sont très rares et, qu'en général, la force de liaison *croît* avec l'augmentation de son caractère hétéropolaire (pourcentage ionique de Pauling) par suite de l'augmentation de l'énergie de résonance. Une liaison électrovalente n'est donc nullement plus faible en elle-même qu'une liaison de covalence. Si les molécules au premier type de liaison échangent plus facilement dans l'eau, c'est par suite de l'intervention du solvant à constante diélectrique élevée qui rend plus aisé l'échange par un mécanisme dissociatif. En l'absence d'une telle action (solvants apolaires), on peut s'attendre à ce que les molécules à liaison covalente échangent plus facilement. Il faut, d'ailleurs, dans chaque cas particulier, déterminer le degré hétéropolaire de la liaison, l'importance éventuelle des facteurs structuraux, de l'hyperconjugaison dans le cas de molécules organiques, etc. (pour plus de détails, voir M. Haissinsky et R. Daudel, *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, p. 552).

Professeur Coryell. — Il n'est pas difficile de voir pourquoi un atome métallique isolé lié à une structure de porphyre ne manifeste pas d'échange, que le complexe soit ionique (chlorophylle-ferri-hématine) ou covalent (cuivre-phéophytine). En effet, l'atome est protégé par des liaisons à quatre voisins dans le plan équatorial. Les résultats exposés pour le sel disodique de tétraphényl-porphyrine sont toutefois surprenants, car on pourrait s'attendre à ce qu'un des atomes de sodium se trouve sur l'axe ou près de l'axe du système porphyre au-dessus de l'anneau et l'autre au-dessous, dans des positions plus exposées et comportant probablement une répulsion considérable sodium-sodium.

M. Daudel. — Sans doute, chaque atome de sodium est lié à chaque azote par un quart de liaison simple douée d'un certain pourcentage ionique. La double résonance entre covalence et électrovalence et entre les quatre positions des liaisons vient stabiliser fortement la liaison de sodium à l'azote. Il reste cependant assez surprenant qu'aucun échange ne soit observé.



Structure supposée
Vue en plan   Vue en coupe

Professeur Prettre. — Il est dommage que les systèmes étudiés obéissent à des lois cinétiques relativement compliquées qui risquent de n'être vérifiées que de manière approximative. D'autre part, l'introduction de la loi d'action de masse dans la comparaison des résultats cinétiques sur la réaction d'échange et sur la réaction entre ions iodure et iodate, laisse planer une incertitude que reconnaissent les auteurs du mémoire et que de nouvelles études de vitesse de la réaction iodure-iodate devraient lever. Mais cette étude est très délicate même aux très fortes concentrations en iodure. Ne pourrait-on trouver des réactions équilibrées moins complexes, dont les vitesses pourraient être étudiées *dans les deux sens* avec précision, et qui se prêteraient aussi à une étude cinétique d'échange isotopique ?

ÉCHANGE DES IONS ENTRE LES SURFACES DES CRISTAUX ET LES SOLUTIONS

par M. le Professeur F. A. PANETH. Radiochemical Laboratory, Durham (Angleterre)

En 1922, à propos d'un essai d'évaluation de l'épaisseur des couches de colorants adsorbés, nous avons employé une nouvelle méthode de mesure de la surface des poudres adsorbantes (1) (2), basée sur l'étude, au moyen d'indicateurs radioactifs, des processus d'échange entre des cristaux pulvérisés et leurs solutions. On a, depuis, employé cette méthode dans divers laboratoires, et maintenant, un quart de siècle après son introduction, le moment est peut-être venu de passer en revue les résultats principaux et de discuter la confiance qu'on peut avoir en eux. Naturellement nous avons aujourd'hui beaucoup plus de résultats expérimentaux à notre disposition, et les principes théoriques sont également beaucoup mieux connus qu'au temps où la méthode fut introduite. D'ailleurs le fait que les possibilités d'applications de la méthode se sont énormément accrues à la suite de la découverte des radioéléments artificiels, est une autre raison pour un examen de ce genre.

Commençons d'abord par le premier cas où la méthode a été employée et qui est l'un des mieux étudiés.

Si l'on agite des cristaux de sulfate de plomb en solution saturée, un équilibre cinétique s'établit : des ions Pb^{++} et SO_4^{--} sont échangés continuellement entre la solution et les cristaux. Si au commencement, seuls les ions Pb^{++} en solution sont mêlés aux ions de ThB isotopes, l'activité de la solution diminuera parce qu'une partie du ThB sera incorporée dans les cristaux. Dans nos expériences nous observions une diminution rapide, mais le processus s'arrêtait presque complètement bien avant que le ThB fût distribué également entre les ions de plomb dans la solution et dans les cristaux ; après quelques minutes (temps beaucoup trop court pour une diffusion dans le solide) une sorte d'équilibre s'établit, mais dans la solution la proportion de ThB et Pb est encore beaucoup plus grande que dans les cristaux (en considérant leur masse totale). Si un équilibre s'établit néanmoins, il faut supposer que, dans la partie de la masse cristalline qui peut prendre part à l'échange, le rapport entre ThB et Pb avait déjà atteint la même valeur que dans la solution.

Dans notre première publication nous avions identifié cette partie des cristaux avec la couche des ions Pb sur la surface. Il vaudrait mieux, toutefois, s'abstenir de cette identification et parler seulement de *plomb échangeable.* L'équation de l'équilibre doit alors être écrite (si nous désignons par ThB et Pb les nombres respectifs des ions, et si nous nous rappelons que le ThB dans les cristaux est le même que le ThB perdu par la solution) :

$$\frac{\mathrm{ThB}_{\text{perdu par la solution}}}{\mathrm{Pb}_{\text{échangeable dans les cristaux}}} = \frac{\mathrm{ThB}_{\text{resté en solution}}}{\mathrm{Pb}_{\text{en solution}}}$$

A partir de cette équation, on peut calculer la quantité de plomb échangeable dans les cristaux. Il faut insister sur le fait que cette quantité est constante et, surtout, indépendante du nombre d'ions de plomb en solution, qu'on peut augmenter considérablement en ajoutant un sel de plomb soluble à la solution saturée de $PbSO_4$.

Connaissant la quantité de plomb échangeable, on va la comparer à la quantité de plomb dans la couche superficielle des cristaux, si cette valeur peut être déterminée. On ne saurait indiquer une méthode tout à fait sûre ; deux méthodes principales, donnant des résultats raisonnablement concordants, ont été employées pour ces comparaisons : les mesures optiques et l'adsorption des colorants.

Si les cristaux sont bien définis sous le microscope et approximativement de même grandeur, on peut faire un calcul approché de la surface. Nous avons donné ce calcul dans la première publication et dans plusieurs autres (3, 4, 5). Des mesures similaires ont été faites dans d'autres laboratoires (6) et on peut dire que dans beaucoup de cas l'accord était étonnant entre les surfaces de diverses poudres cristallines mesurées au microscope, et celle du plomb échangeable déterminée par la méthode radioactive, tout à fait indépendante. Le fait que les valeurs obtenues par la seconde méthode sont en général un

peu plus grandes, peut s'expliquer par l'impossibilité de tenir compte des fissures et craquelures dans la méthode géométrique.

Nous étudierons plus tard la méthode de l'adsorption des colorants.

Si l'identification du plomb échangeable et du plomb en couche superficielle pouvait être admise comme correcte, deux conditions seraient satisfaites dans nos expériences d'échanges : premièrement, dans l'échange d'ions isotopes, *toute* la surface interviendrait, et, deuxièmement, *seulement* la surface. Discutons d'abord si la deuxième condition est toujours réalisée.

Il faut surtout citer ici une série de recherches faites avec soin par M. KOLTHOFF et ses collaborateurs entre 1933 et 1939 (7). Un des nombreux résultats importants a été de montrer que le processus d'échange entre les ions de plomb dans les cristaux et ceux qui sont en solution dépend à un degré considérable de l'âge des cristaux. Si, par exemple, $PbSO_4$ vient seulement d'être précipité, neuf minutes d'agitation avec la solution radioactive suffisent pour distribuer le ThB dans toute la masse des cristaux; le même effet ne peut être atteint qu'après 17 heures si, avant le commencement de l'agitation, on a laissé vieillir le précipité pendant cinquante minutes (8). Ces expériences nous permettent alors de comprendre les résultats tout à fait différents que nous avons obtenus, qui s'expliquent par le fait que nos préparations de $PbSO_4$ avaient été laissées dans leurs solutions saturées pendant des jours ou des semaines, avant de faire les expériences d'échange. Selon KOLTHOFF, des cristaux fraichement précipités sont imparfaits et, s'ils sont en contact avec la solution, un processus rapide de recristallisation commence, au cours duquel le ThB est incorporé ; des cristaux âgés comme l'étaient les nôtres ne sauraient échanger des ions qu'à la surface.

KOLTHOFF put confirmer son interprétation en couvrant la surface des cristaux par des colorants adsorbés. Il y a des raisons de croire que certaines de ces substances couvrent les surfaces cristallines de couches monomoléculaires. Par conséquent, on pourrait utiliser ce fait comme une méthode indépendante de mesure des surfaces. Nous avions recommandé (4) à cet effet l'emploi du bleu de méthylène qui est un colorant basique ; KOLTHOFF et ses collaborateurs (9) ont montré que le violet de laine, colorant acide, s'y prête aussi bien. Ils ont trouvé que le processus de recristallisation peut être empêché de la même façon, que l'on recouvre les particules cristallines d'un colorant ou de l'autre. Par ce moyen, ils ont limité l'échange des ions de brome à la surface du bromure d'argent et conclu que la « méthode radioactive des colorants » donne de bons résultats dans le cas de la détermination de la surface spécifique du bromure d'argent (10).

Le fait serait donc établi que dans beaucoup de cas la surface seule intervient et ainsi notre deuxième condition est vérifiée.

En ce qui concerne la première condition, permettez-moi d'indiquer d'abord en peu de mots ce que nous avons observé dans le cas du sulfure de plomb ; quelques-unes de ces observations n'ont été publiées que comme thèses de doctorat par W. THIMANN en 1924 et par A. EISNER en 1925, et elles me semblent mériter d'être mentionnées ici. Pour les cristaux produits par fusion, la méthode radioactive donnait constamment des valeurs inférieures à celles fournies par l'évaluation microscopique. Le désaccord aug-

TABLEAU I

Echange isotopique dansles cristaux de sulfure de plomb

	Valeurs moyennes		Surface spécifique		ThB échangé	
	Hauteur en μ	Largeur en μ	dm²	10^{16} atomes	10^{16} atomes	% de surface
Galène I	130	88	0,8	5,8	0,0	0
	20	20	3,92	28,4	0,4	1,4
II	350	250	0,29	2,1	0,04	2
	84	64	1,13	8,1	0,17	2
Trempé 750°	108	76	0,95	6,7	0,7	10
850°	110	81	0,90	6,4	3	47
PbS (en moyenne)	140	100	0,73	5,2	3	58
Recuit 800°	120	88	0,83	5,9	2	34
PbS (Muck) I	19	16	4,74	34	0,48	1,4
II	7,8	7,8	10,35	74	2,7	3,6
	Trempé après chauffage à 635°				4,3	5,8
	» » » » 685°				5,0	6,8
	» » » » 715°				6,0	8,1
	» » » » 735°				11	15
	» » » » 765°				14	19
	» » » » 820°				54	73

mentait quand nous examinions du sulfure de plomb naturel (galène) dont la surface n'adsorbait presque pas de ThB (3) (voir tableau I, p. 206). A d'autres points de vue, on ne trouvait qu'une très petite différence entre la galène et les cristaux de PbS préparés au laboratoire. Les formes géométriques et les réseaux examinés par la méthode habituelle des rayons X concordaient ; mais nous avons observé que la vitesse de dissolution dans l'eau était à peu près six fois plus grande avec les cristaux artificiels, et que ceux-ci n'étaient pas aussi brillants que les cristaux naturels. En outre, l'angle de réflexion des rayons X était plus grand, indiquant un réseau moins régulier. Dr H. Mark, alors assistant à l'Institut de Chimie physique à Berlin-Dahlem, a examiné plusieurs de nos cristaux par cette méthode de précision, et a obtenu, avec les lignes $K\alpha$ et $K\alpha'$ du molybdène, les résultats suivants (tableau II) :

Tableau II

Cristal	Plan	Angle de réflexion en secondes
Célestine ($SrSO_4$).........	001	19 ; 28
Barytine ($BaSO_4$)	001	25 ; 31
Anglésite ($PbSO_4$).........	001	35 ; 28
Galène (PbS)	100	36 ; 27 ; 30
PbS (artif.)	100	106 ; 82 ; 131
Crocoïte	100	121 ; 135 ; 98
Bismuth (cristal unique)...	111	181 135

Une comparaison des résultats du tableau II avec les expériences d'échange publiées antérieurement (3) (16) montre que la galène, et aussi la célestine et la barytine qui n'échangeaient pas, possèdent un réseau plus régulier que les cristaux artificiels de sulfure de plomb et les cristaux naturels de crocoïte qui donnaient lieu à un échange important.

D'autres réseaux ioniques semblaient échanger aussi rapidement, qu'on les étudie dans les minerais naturels ou les produits de laboratoire ; d'autres encore occupaient une position intermédiaire en ce sens que l'espèce minéralogique montrait un échange qui pouvait se mesurer aisément, mais qui semblait un peu trop faible pour faire intervenir toute la surface géométrique. Ce sont ces cristaux naturels échangeant aisément qui nous ont paru spécialement adaptés pour trouver dans quelle partie l'échange avait lieu. Nous nous servions de la méthode radiographique. La photographie (photographie I) ci-jointe montre les résultats de Thimann avec la crocoïte ($PbCrO_4$) ; il est évident que dans beaucoup de cristaux le ThB actif a été déposé seulement sur les arêtes, tandis que d'autres sont couverts plus ou moins uniformément.

Ce résultat semblait avoir un intérêt particulier par rapport à la théorie de la catalyse développée par G. M. Schwab et E. Pietsch (11) : ces deux auteurs se sont appliqués à vérifier par la méthode photométrique la concentration de ThB sur les arêtes des crocoïtes d'Eisner. La courbe qu'ils ont obtenue montre clairement qu'un certain échange a lieu aussi entre les arêtes.

Nous nous sommes servi aussi de la méthode radiographique pour étudier ce qui se passait sur les plans de cristaux plus grands. Une différence marquée fut trouvée entre les plans anciens et ceux obtenus par des clivages récents ; la photographie II montre clairement l'adsorption moindre du ThB sur les plans obtenus récemment et l'adsorption considérable sur les plans anciens d'un cristal de stibine (Sb_2S_3), ainsi que l'augmentation d'adsorption par les égratignures sur la surface de la barytine ($BaSO_4$) qui normalement n'adsorbe pas.

Une surface de stibine n'échangeant pas acquiert cette propriété si on la polit avec la pierre ponce.

Aujourd'hui il est facile de comprendre toutes ces observations à l'aide des théories sur le mécanisme de la croissance des cristaux, développées par Volmer, Kossel, Stranski et d'autres auteurs. Nous savons maintenant que la faculté d'un cristal à réagir est en effet très faible sur des plans parfaits, que les arêtes, les sommets et les défauts du réseau sont les points où la réaction a lieu beaucoup plus aisément. En ces points l'addition d'un ion sur le réseau augmente considérablement l'énergie qu'on pourrait libérer sur un plan. Selon ces théories, il nous faut supposer que quelques-uns des cristaux naturels qui se sont développés lentement, sont trop parfaits pour montrer un échange isotopique mesurable sur leurs surfaces. Mais nous savons aussi qu'aucun cristal au-dessus du zéro absolu ne peut être parfaitement idéal, et que le nombre de défauts dans le réseau doit augmenter avec la température. Il devrait donc être possible de conserver par la trempe les défauts du réseau existant à une température plus élevée, et d'augmenter ainsi la réactivité des cristaux à des températures normales.

Nos expériences dans le cas de la galène se trouvent en accord complet avec ces prévisions. Le point de fusion est 1112°, mais un chauffage jusqu'à 750° seulement, suivi d'un refroidissement rapide, provoque un échange de ThB considérable, et un chauffage jusqu'à 850° supprime presque complètement la différence entre le sulfure de plomb naturel et l'artificiel (voir tableau I).

Nous avons aussi essayé le processus contraire : recuire les cristaux de PbS artificiel pour en réduire la réactivité, mais la seule expérience exécutée n'est pas suffisamment convaincante. Après de nombreux essais, nous avons réussi à obtenir, d'après Muck, un PbS artificiel qui adsorbait aussi peu de ThB que la galène ; nous pouvions alors démontrer à nouveau l'influence de la trempe (voir tableau I et les courbes fig. 1).

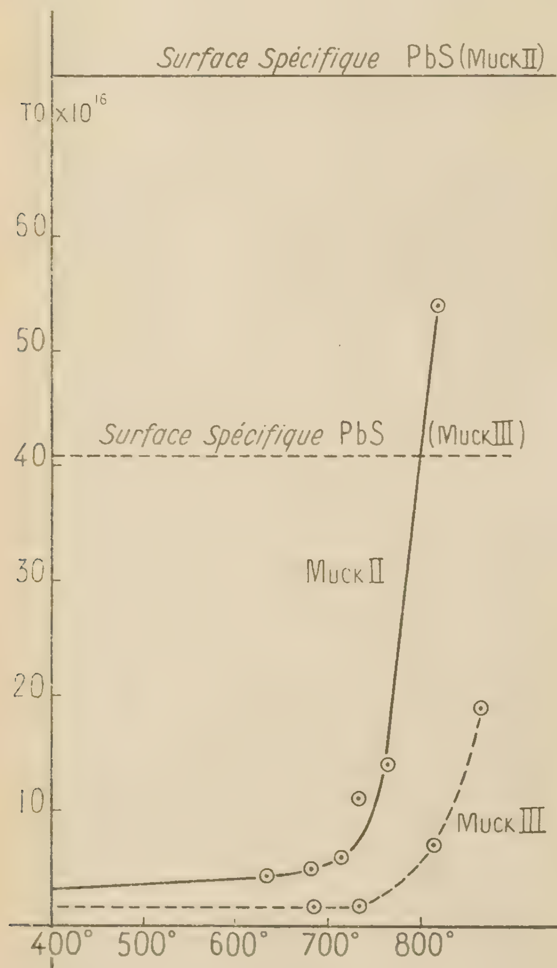


Fig. 1.

De nos expériences nous avons conclu en 1927 « qu'on ne peut savoir en définitive, qu'après des recherches spéciales, si la méthode radioactive de détermination de la surface s'applique dans un cas particulier » ([16]). Plus récemment K. F. Zimens ([17]) après avoir soumis la question à une revue critique très soigneuse, a exprimé la même opinion.

Néanmoins, bien que nous devions être très sceptiques en ce qui concerne les renseignements fournis sur la *surface géométrique* par la méthode des échanges, il n'y a pas de doute que la méthode révèle une caractéristique des cristaux qui pourrait bien être plus intéressante : je veux parler de ce qu'on pourrait appeler la *surface active*. Nous nous sommes intéressés aux mesures de la surface géométrique d'abord pour savoir quel espace serait disponible pour l'adsorption des colorants.

Aujourd'hui nous savons que cette adsorption ne se produit pas toujours sur la surface géométrique entière, mais seulement dans certaines régions actives et on a de bonnes raisons de croire que ces régions sont les mêmes que celles où se produisent les échanges isotopiques. Nous avons observé que des cristaux naturels qui n'échangeaient pas, étaient également incapables d'adsorber les substances colorantes ; par exemple le PbS artificiel adsorbait le bleu de méthylène jusqu'à 72 % de la surface géométrique, tandis que la galène ne donnait lieu à aucun effet ([3]). Il est très vraisemblable aussi que l'effet catalytique de la surface se borne aux mêmes centres actifs (H. S. Taylor), ou aux lignes actives (Schwab et Pietsch) ([11]) qui interviennent dans les processus d'échanges isotopiques.

Nous croyons que l'étude radiochimique des échanges d'ions entre la surface des cristaux et la solution sera toujours utile si l'on désire obtenir des renseignements sur la partie active de la surface, mais il se peut qu'elle se prête aussi à d'autres emplois. Avant de conclure, je voudrais en mentionner un que nous avons rencontré au cours de nos expériences initiales et qu'on a étudié, depuis, dans d'autres laboratoires.

Nous nous sommes intéressés à la mesure de la surface des sulfates de baryum, strontium et calcium aussi bien sous forme de poudres précipitées que de minerais : barytine, célestine et gypse. On ne connaissait pas encore les isotopes radioactifs de ces trois éléments. Nous supposions que, si on ajoutait des ions plomb à une solution saturée de sulfate de strontium par exemple, l'isomorphisme parfait entre $SrSO_4$ et $PbSO_4$ permettrait aux ions de Pb de la solution de remplacer des ions de Sr dans la partie de la surface donnant lieu à l'échange et d'établir un équilibre cinétique ; mais le rapport entre les ions de Pb et ceux de Sr ne serait pas le même dans les deux phases (comme il le serait dans le cas d'ions isotopes) ; au contraire, les ions de plomb seraient enrichis à la surface à cause de la solubilité minime de $PbSO_4$, inférieure à celle de $SrSO_4$ ([18]).

PHOTOGRAPHIE 1



Crocoïte

PHOTOGRAPHIE 2



Stibine Barytine

C'est pourquoi nous nous attendions à ce que notre formule englobe le cas d'échange isomorphique après l'introduction d'un facteur k, représentant simplement le rapport des solubilités dans la solution employée.

$$k \times \frac{\text{ThB}_{\text{perdu par la solution}}}{\text{Sr}_{\text{échangeable dans les cristaux}}} = \frac{\text{ThB}_{\text{resté en solution}}}{\text{Sr}_{\text{en solution}}}.$$

Cette supposition paraissait être une bonne approximation ; bien que cette constante k fût assez grande dans quelques cas, et qu'elle variât d'un cas à l'autre, donnant les valeurs 14, $\frac{1}{15}$, $\frac{1}{130}$, $\frac{1}{8000}$ pour des expériences successives, nous avons obtenu des valeurs qui s'accordaient bien avec les contrôles microscopiques ; de plus, si on mesurait les surfaces avec du ThB et avec du ThX, la formule précédente donnait des résultats assez concordants.

Plus tard Kolthoff et MacNevin (19) ont essayé de déterminer la surface de $BaSO_4$ avec ThB comme indicateur ; ils ont trouvé expérimentalement qu'il était nécessaire d'introduire un facteur k de 8,3. D'après le rapport des solubilités, on devait s'attendre à un coefficient de 12,5 ; il semble donc que notre supposition simple s'approche plus de la vérité que les considérations plus compliquées de L. Imre (20) desquelles résulterait un facteur k de 1,6.

Récemment J. W. Spinks (21) a examiné la formule. Il possédait un isotope radioactif du strontium et l'employa pour déterminer la surface de $SrSO_4$, d'abord avec ^{90}Sr, puis avec ThB. Le facteur k, calculé à partir du rapport des solubilités, devrait être $\frac{1}{15}$; dans ses expériences Spinks trouva pour k la valeur $\frac{1}{28}$ et conclut : « bien que l'accord ne soit pas parfait, il semble que l'équation soit probablement correcte ».

Comme nous disposons aujourd'hui d'indicateurs radioactifs pour presque chaque élément, l'utilisation de la formule précédente contenant le facteur un peu douteux k ne saurait plus être justifiée ; nous avons cité ces études pour des raisons différentes. Nous croyons que la connaissance des valeurs différentes de k pourrait aider à expliquer les réactions de précipitations des radioéléments en l'absence d'entraîneurs isotopiques. On sait bien que ces problèmes sont encore très obscurs en dépit des essais faits pour remplacer l'ancienne « règle des précipitations » par une « loi des précipitations ». Mais en formulant et la loi et la règle, on pourrait se servir des résultats obtenus au cours des études sur l'adsorption (18), qui ont révélé l'importance des forces entre les ions radioactifs en solution et les ions de charge opposée à la surface des précipités formés. A partir des solubilités des combinaisons chimiques entre ces ions de signes opposés, on peut évaluer approximativement la grandeur de ces forces. Il semble pourtant probable que des recherches sur le facteur k donneront des renseignements plus directs sur les forces primaires responsables de l'entraînement d'ions non isotopes. L'entraînement est un phénomène assez compliqué, qui comprend, aussi bien que les forces chimiques, les questions d'isomorphisme et de vitesse de précipitation. Pour l'adsorption sur la surface. on peut s'attendre à des relations plus simples, et c'est pour cette raison qu'il nous semble utile de pousser plus loin l'étude des échanges non isotopiques. Nous espérons y revenir à une autre occasion.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. A. Paneth. — *Z. f. Elektrochemie*, **28**, 113 (1922).
(2) F. A. Paneth and W. Vorwerk. — *Z. phys. Chem.*, **101**, 445, 480 (1922).
(3) F. A. Paneth and W. Thimann. — *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **57**, 1215 (1924) ; voir aussi thèse de doctorat W. Thimann, Hamburg, 1924.
(4) F. A. Paneth and A. Radu. — *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **57**, 1221 (1924).
(5) A. Eisner. — Thèse de doctorat, Berlin, 1926 ; voir aussi F. A. Paneth. — *Mikrochemie*, **7**, 417 (1929).
(6) I. M. Kolthoff and Ch. Rosenblum. — *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2656 (1933).
(7) La plupart des articles sont cités par I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **40**, 1027 (1936), et *Tekniska Samfundets Handlingar*, n°. 3, 119 (1939).
(8) I. M. Kolthoff and Ch. Rosenblum. — *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1264, 1658 (1934).
(9) I. M. Kolthoff, W. von Fischer and Ch. Rosenblum. — *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 832 (1934).
(10) I. M. Kolthoff and A. S. O'Brien. — *J. Am. Chem, Soc.*, **61**, 3409 (1939).
(11) G. M. Schwab and E. Pietsch. — *Z. phys. Chem.*, **1**, 385 (1928) ; **2**, 262 (1929) ; *Z. f. Elektrochemie*, **35**, 573 (1929).
(12) G. M. Schwab, E. Pietsch and E. Josephy. — *Z. phys. Chem.*, **13**, 13 (1931).
(13) M. Volmer. — *Kinetik der Phasenbildung* (Dresden, Steinkopff, 1939).
(14) W. Kossel. — *Göttinger Nachrichten*, **1927**, 135 ; *Naturwissenschaften*, **18**, 901 (1930).
(15) I. N. Stranski. — *Z. phys. Chem.*, **136**, 259 (1928) ; *Physikal. Z.*, **36**, 393 (1935).
(16) F. A. Paneth. — *Radioelements as indicators* (McGraw Hill Book Company, New York, 1928), p. 68.
(17) K. E. Zimens. — *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, **21**, A., n° 17 (1946).
(18) F. A. Paneth. — *Physikal. Z.*, **15**, 924 (1914).
(19) I. M. Kolthoff and W. M. MacNevin. — *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 725 (1936).
(20) L. Imre. — *Z. phys. Chem. A.*, **171**, 239 (1934).
(21) J. W. T. Spinks. — *Tracer applications* (National Re-

search Council of Canada, Atomic Energy Project, Summer Series 1946).
(22) H. Käding. — Thèse de doctorat, Berlin, 1931.

DISCUSSION

Pr Prettre. — 1° Les laboratoires de catalyse accordent le plus grand intérêt aux méthodes de mesure de surface de leurs catalyseurs. Pour cette raison, l'emploi de la méthode des indicateurs radioactifs, due au Pr Paneth, doit leur être particulièrement utile. Mais son application risque de présenter quelques difficultés, notamment en raison de la complexité, souvent très grande, de nombreuses masses de contact (silicates, aluminates, silicoaluminates, etc.).

2° Un résultat très important de la méthode de Paneth est la confirmation qu'elle paraît apporter à la conception de Schwab précisant celle de Taylor des *centres actifs*. Je pense, pour ma part, qu'il est préférable d'envisager des *plages actives*, c'est-à-dire des portions de surfaces où les molécules de réactifs peuvent s'adsorber côte à côte dans un état convenable et réagir.

La nécessité fréquente où on se trouve de créer une *structure lacunaire* pour faire apparaître ou accroître l'activité catalytique paraît conférer à ces lacunes le rôle de plages actives. Les travaux de M. Mathieu et J. Méring apportent des confirmations à ce point de vue.

Mais il faut peut-être souligner qu'une interprétation unique risque de n'être pas valable pour l'ensemble très vaste et très complexe des processus de catalyse hétérogène. Les travaux de Twigg, ceux de Beeck démontrent l'activité des plans 110 du nickel dans l'hydrogénation de la liaison éthylénique. Il paraît donc bien que certaines activités catalytiques peuvent se manifester sur une surface presque parfaite, alors que d'autres activités exigent une surface aussi imparfaite que possible, à structure lacunaire.

3° Il est peut-être utile de souligner les difficultés que l'on rencontre à définir la surface totale (ou surface spécifique) de toute substance pulvérulente ou poreuse. La structure poreuse met en défaut les méthodes optiques. Restent trois méthodes principales ; rayons X, chaleur de mouillage et adsorption physique. Celle-ciest la plus employée actuellement, grâce à la technique et à l'interprétation de Brunauer, Emmett et Teller qui préconisent l'emploi, comme substance adsorbable, de l'azote à — 195°C.

Mais il convient de remarquer combien ces méthodes d'adsorption peuvent donner des résultats différents selon le choix de l'adsorbant, les conditions opératoires et celles de préparation de l'échantillon.

4° Dans la catalyse, seule une très faible fraction de l'énorme surface spécifique (souvent 200 à 300 m²/g) est ainsi en jeu et constitue les plages actives. L'étude des adsorptions activées de réactifs aux températures de réaction, comme l'examen des adsorbants des catalyseurs prélevés en cours de fonctionnement nous a montré au laboratoire qu'à peine 10 %, parfois moins de 5 %, de la surface spécifique est recouvrable par les réactifs.

La confrontation de ces mesures avec l'analyse cinétique d'une transformation catalytique milite en faveur de l'hypothèse que seule une partie de la surface recouvrable par les réactifs joue réellement un rôle dans la catalyse. Par conséquent, seule une très faible fraction de la surface spécifique est réellement active, ce qui confirme les conclusions tirées des phénomènes d'empoisonnement.

Dans ce domaine, un emploi judicieux de la méthode des indicateurs radioactifs doit être d'un puissant secours. Les difficultés d'application de cette méthode aux catalyseurs complexes utilisés actuellement font de cet emploi une œuvre de longue haleine, mais qu'il convient d'entreprendre, car on peut en espérer des indications précieuses sur le rôle des individualités dont la présence simultanée dans un certain état d'organisation est indispensable à une activité catalytique.

Aussi, devons-nous être particulièrement reconnaissant au Pr Paneth d'avoir fait, dans ce domaine, œuvre de pionnier.

Pr Coryell. — Il me semble qu'il serait encore très utile d'étudier la distribution des ions indicateurs d'un atome A entre le cristal et la solution saturée d'un composé BC d'un autre élément B avec un anion C. Le facteur empirique de l'équation de répartition du Pr Paneth serait alors le rapport des solubilités de BC et AC, corrigé de l'écart par rapport à une solution parfaite à la fois dans la solution mère et dans la couche superficielle. En comparant k aux valeurs prévues pour des produits de solubilité et les coefficients d'activité de la solution, on pourrait connaître le coefficient d'activité de AC dans la couche superficielle de BC, rapporté à AC pur. Si ce genre d'étude est fait systématiquement sur différents éléments indicateurs A on pourrait obtenir des renseignements sur la couche superficielle de la substance mère BC.

Pr Gueron. — Je voudrais demander des compléments d'information sur deux points :

1° Dans les expériences sur la galène, les cristaux trempés ont-ils été examinés au microscope ? L'observation microscopique a-t-elle ou non révélé des accidents mécaniques consécutifs à la trempe ? On pourrait, en effet, concevoir des fissures augmentant la surface géométrique.

2° Les impressions photographiques données par le crocoïte peuvent être considérées comme des arguments en faveur de l'adsorption linéaire, ainsi que le fait Schwab. Mais cette interprétation n'est pas la seule possible. En particulier, on peut supposer que certaines faces capables d'adsorber le ThB se trouvent placées perpendiculairement à la surface de l'émulsion. Ceci conduit à demander si l'on n'a jamais fait des études analogues à celles rappelées par le Pr Paneth en utilisant des cristaux minces et en étudiant séparément les diverses faces.

Pr Paneth. — Nous n'avons observé aucun effet visible sur les cristaux de galène après chauffage à 750°, mais une température de 850° provoque une certaine agglomération (sintering) ; les cristaux commencent à « coller ».

Il est très probable qu'un examen plus attentif, au microscope ou peut-être mieux par diffraction électronique, révélerait déjà à des températures plus basses, de nettes altérations de la surface.

En ce qui concerne la deuxième question du Pr Guéron, je pense que la netteté des raies photographiques peut être considérée comme un argument en faveur de l'interprétation qui a été donnée, c'est-à-dire que les atomes radioactifs sont situés seulement aux arêtes des cristaux ; si les plans adjacents étaient uniformément couverts, on devrait s'attendre à ce que les raies soient plus diffuses. Je suis néanmoins en accord avec le Pr Guéron que des différences dans les pouvoirs adsorbants de divers plans du même cristal sont tout à fait probables. Nous n'avons pas examiné cette question, mais il y a déjà plusieurs années que K. Horovitz (*) avait essayé d'utiliser dans ce but la méthode des indicateurs radioactifs. Il a trouvé des indications selon lesquelles les vapeurs de ThB ou ThC sont adsorbées, à des degrés différents, sur deux plans du même cristal de sulfate de zinc. Ces essais cependant n'avaient qu'un caractère préliminaire et on devrait les reprendre avec une technique améliorée.

M. Rosenblum. — En relation avec la question de M. Guéron, je voudrais faire remarquer qu'on pourrait voir si toute la surface d'un cristal rayonne ou seulement les arêtes, en mesurant la distribution des parcours des rayons α dans la gélatine des plaques photographiques sur lesquelles les cristaux activés (par ex. par ThB + C) sont posés.

(*) *Sitzber. Wien Akad.* 132 (1924) 375.

Pr Mlle Cremer. — L'augmentation du pouvoir adsorbant du sulfure de plomb par préchauffage que Mlle Eisner a constaté déjà en 1926, m'intéresse particulièrement en relation avec mes études sur les variations du pouvoir adsorbant de l'oxyde de néodyme. Si on adsorbe des vapeurs d'alcool sur Nd^2O^3 préchauffé à 700-1200°K, on obtient une adsorption croissante avec la température de préchauffage T.

Le calcul d'après l'isotherme d'adsorption classique : quantité adsorbable = const. C^n (C = concentration en phase gazeuse) donne pour n la valeur :

n = température d'expérience/température de préchauffage.

Cette relation s'interprête théoriquement si l'on admet sur la surface l'existence d'une multitude de centres dont les chaleurs d'adsorption (λ) sont différentes et dont la fréquence (z) correspond à une répartition de Boltzman « gelée » :

$$z = \exp. (-\lambda/RT).$$

Je donnerai un aperçu détaillé de cette question dans ma conférence au Colloque sur la « Liaison chimique » (*).

M. Haïssinsky. — Dans la discussion qui s'est développée jusqu'ici au sujet de la méthode du Pr Paneth, on a insisté surtout sur le grand intérêt qu'elle présente dans l'étude des propriétés *statiques* des surfaces. Mais la méthode pourrait fournir des renseignements très précieux également dans l'étude de leurs propriétés *dynamiques*. En anticipant sur mon exposé concernant l'échange entre les métaux et leurs ions en solution, et en accord avec d'autres auteurs (notamment avec Zimmer, déjà cité par Pr Paneth), on peut affirmer que le plus souvent la surface ne reste pas invariable, mais évolue au cours de l'expérience elle-même. En faisant varier certains facteurs, par exemple la température, pendant l'expérience de l'échange, on pourrait connaître l'influence de ceux-ci sur le développement de la surface. Une telle influence de la température a-t-elle été déjà étudiée ?

D'autre part, je voudrais demander à M. Paneth si la précision de ses expériences était suffisante pour affirmer que dans le cas de PbS naturel l'échange était inférieur même à une seule couche mono-moléculaire. Si, en effet, les atomes disposés à la surface n'échangeaient pas du tout, ce résultat ne pourrait s'expliquer que par la nature de la liaison entre les atomes constituant le cristal, et la méthode serait intéressante encore à ce point de vue.

Pr Paneth. — Nous avons fait, dans nos expériences, tout ce qui était possible pour maintenir la surface des cristaux artificiels invariée. Pour cela nous avons rigoureusement évité de les enlever des solutions dans lesquelles ils ont été maintenus à une température constante pendant des semaines avant leur utilisation comme adsorbants. D'autre part, Kolthoff avait étudié l'altération de cristaux fraîchement précipités. Il a attribué la diminution du pouvoir d'échange à la consolidation de la structure cristalline interne. Il se pourrait cependant que l'aire de la surface active dans les échanges dépende aussi du temps. La suggestion de M. Haïssinsky d'étudier l'influence de la température pourrait aider à éclaircir cette question.

Quant à la précision de nos expériences, on peut dire que le nombre des atomes échangeables peut être déterminé avec une erreur possible de quelques pour cent. Une incertitude plus grande est introduite dans l'évaluation de la surface géométrique. Dans le cas de petits cristaux mesurés au microscope, on doit prendre des valeurs moyennes, tandis que les grands cristaux peuvent être mesurés directement. On néglige dans les deux cas des irrégularités telles que des craquelures et on obtient ainsi des valeurs minima. Mais comme le nombre des atomes échangés, comme nos tableaux le montrent, était très loin de couvrir la surface géométrique même d'une couche monomoléculaire, il n'y a pas de doute que dans le cas de cristaux de galène, de barytine etc., la majeure partie de la surface n'échange pas du tout. Les théories sur la structure cristalline et la croissance des cristaux peuvent tenir compte de ce fait avec confiance.

(**) E. Cremer et S. Flügge. — *Z. Phys. Chem. B.* **41**, 453 (1939) ; E. Cremer, *Monatshefte f. Chemie*, **77**, 126 (1947) ; K. Schilling, *Ibid.*, **77**, 134 (1947) ; E. Cremer, *Osterr. Chem. Ztg.*, **49**, 1 (1948).

ÉCHANGE ENTRE LES MÉTAUX ET LEURS IONS EN SOLUTION

I. — EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES.

par MM. HAISSINSKY, M. COTTIN et B. VARJABEDIAN, Institut du Radium, Paris

L'échange entre les métaux et leurs ions en solution aqueuse a fait jusqu'ici l'objet d'un nombre très restreint de recherches. On sait que HEVESY, en 1915 (1), a été le premier à montrer la réalité de ces échanges sur le système $Pb/Pb(NO_3)_2$ et à constater le résultat, à première vue surprenant, à savoir que l'échange peut intéresser dans un temps très court (une minute) plusieurs centaines de couches monoatomiques du métal. Il l'a attribué à l'hétérogénéité de l'état physique de la surface impliquant l'existence d'une sorte de piles locales entre atomes superficiels plus ou moins attaquables. Ce travail a été repris par HEVESY et BILTZ en 1929 (2) sur le système $Pb/PbCl_2$, pour lequel ils ont trouvé un échange analogue à celui du nitrate et observé que la vitesse de l'échange doublait à peu près lorsque la température passait de 18 à 100°C.

A la même époque les échanges des amalgames de Pb et Bi et leurs sels en solution ont été mesurés par GROH (3) en vue de vérifier la relation de KNUDSEN et BENNEWITZ entre la tension et la vitesse de dissolution des métaux. Ces deux métaux ont également été étudiés par ERBACHER en 1937 (4) qui a surtout cherché à mettre en évidence le rôle de l'état de surface. Suivant cet auteur, si la lame métallique est plongée au préalable pendant un certain temps dans une solution de son sel ne contenant pas l'indicateur radioactif, mais identique par ailleurs à la solution dans laquelle on effectue ensuite l'échange, celui-ci est réduit pratiquement à une seule couche monoatomique. Ce résultat se rattache à des conclusions analogues qu'ERBACHER a tirées de ses expériences de déplacement et est contraire aux observations de HEVESY et BILTZ. Nous y reviendrons plus loin.

Contrairement à ce qu'on pouvait penser, la découverte des radioéléments artificiels n'a pas incité les électrochimistes et les métallurgistes à étendre la méthode des échanges à d'autres métaux comme moyen d'investigation des processus qui se produisent aux interfaces métal/solution. Nous ne connaissons qu'un seul travail publié, celui de ROLLIN (5) sur le système Ag/Ag^+ et les recherches en cours d'AUDUBERT et ses collaborateurs, sur le cuivre, et de HAENNY sur le zinc (6).

Nous avons entrepris l'étude présente d'un point de vue électrochimique : comparer les vitesses d'échange des divers métaux avec les potentiels normaux, afin de voir s'il existait une relation entre les deux séries de grandeurs. Mais en désirant caractériser un système Me/Me^{n+} par sa vitesse d'échange, on se trouve en présence de plusieurs facteurs intervenant simultanément et dont l'influence relative peut varier d'un système à un autre d'une façon imprévisible : temps, concentration, pH, état de surface, réversibilité, etc. Il a donc été nécessaire de réaliser d'abord un grand nombre d'expériences préliminaires sur le rôle de chaque facteur avant de pouvoir fixer pour chaque métal ou plutôt pour chaque système une valeur le caractérisant du point de vue de l'échange. Comme nous le verrons, l'influence de ces divers facteurs est complexe et conduit à une cinétique assez inattendue. Nous allons exposer ici ces résultats préliminaires auxquels nous n'attribuons, par conséquent, qu'un caractère semi-quantitatif permettant de tirer certaines conclusions sur l'allure générale des phénomènes observés et d'orienter d'une façon plus précise les recherches futures.

Procédés techniques. — La plupart des expériences ont été réalisées avec des solutions contenant des ions marqués au contact de lames métalliques inactives. Les lames avaient toujours 1 cm² de surface, une des faces ayant été recouverte d'une couche de vernis dulox. Avant d'être utilisées, elles ont été, sauf indication contraire, frottées soigneusement au papier émeri de plus en plus fin jusqu'à l'obtention d'un aspect métallique aussi brillant que possible. On a utilisé pour chaque essai une lame fraîchement préparée.

Il est essentiel dans ces expériences que les métaux soient extrêmement purs ou tout au moins qu'ils ne contiennent pas d'impuretés métalliques plus nobles qu'eux-mêmes. Dans le cas contraire, les ions dissous peuvent se décharger par formation de piles locales et augmenter ainsi en apparence l'échange. Parmi les métaux que nous avons étudiés, l'or (présence d'argent et de cuivre) et le cuivre (présence de zinc) présentent particulièrement ce danger.

Une erreur en sens inverse, échange apparemment trop faible, est commise, si le métal est légèrement attaqué dans le milieu considéré avec dissolution des couches superficielles, les premières à échanger. Pour ces raisons, les valeurs trouvées ne peuvent être considérées avec certitude qu'après vérification de la réversibilité de l'échange : métal marqué (ions inactifs), ions marqués (métal inactif). HEVESY a montré que c'était le cas pour le plomb avec les solutions nitriques et chlorhydriques neutres. Nous avons vérifié cette réversibilité pour $Cu/CuBr_2$, à pH 3,4, pour $Cu/Cu(NO_3)_2$ à pH 3,5 et pour $Bi/Bi_2(SO_4)_3$. Avec les autres radioéléments artificiels la densité de l'activité superficielle n'était pas suffisante pour réaliser l'échange dans le sens $\overset{*}{Me}/Me^{n+}$. Nous nous sommes donc contentés de vérifier, dans les cas douteux, la dissolution éventuelle soit par la méthode des indicateurs radioactifs soit par des méthodes chimiques sensibles.

Le volume des solutions était toujours de 10 cm³. Afin de réduire au minimum l'appauvrissement en ions actifs près de la lame, celle-ci mue par un moteur, agitait la solution à plusieurs centaines de tours/min. Le choix du pH des solutions était fixé par les deux facteurs antagonistes suivants : d'une part, il est nécessaire que l'acidité soit aussi faible que possible pour éviter ou réduire au minimum l'attaque du métal et la formation dans la solution d'auto-complexes entre le cation et l'anion de l'acide en excès ; d'autre part, il faut éviter l'hydrolyse de certains sels. Nous avons d'ailleurs étudié l'influence de l'acidité sur l'échange et nous verrons que la mesure de celui-ci même dans le cas où le métal est nettement attaqué fournit des renseignements très précieux.

Pour les expériences effectuées à des températures supérieures à celle de l'ambiance nous avons utilisé un thermostat muni d'un thermo-régulateur. La constance de la température des solutions était réalisée à 0°,5 près. Pour les expériences de courte durée elle était même meilleure, mais alors sans doute, le métal n'avait pas le temps de se mettre en équilibre thermique avec la solution, bien qu'il fût chauffé au préalable dans les vapeurs du thermostat.

Une attention particulière a été prêtée au lavage des lames à la fin de chaque expérience. Étant donné, en effet, le très faible pourcentage de l'échange (sauf pour les solutions très peu concentrées et les longues durées), il suffit qu'une toute petite gouttelette reste adhérente au métal pour que le résultat soit complètement faussé. Nous avons lavé les lames successivement dans 4 liquides : 1° solution très faiblement acide (d'un pH supérieur d'une unité à celui de la solution étudiée ou H_2O) ; 2° et 3° H_2O ; 4° acétone. Nous avons vérifié que ce lavage est largement suffisant. Nous avons également vérifié qu'aucune activité n'était adsorbée ou absorbée par le vernis couvrant une des faces et les bords du métal.

Le dosage des solutions en ions radioactifs a été fait par des méthodes de gouttes. La teneur de chaque goutte en sel était en général suffisamment faible pour qu'on puisse négliger l'absorption du rayonnement par la matière après évaporation. Toutefois, pour les solutions plus concentrées, l'importance de l'absorption était probablement suffisante pour provoquer de faibles divergences entre deux séries d'essais identiques (les mesures restant concordantes à l'intérieur d'une et même série).

Les sels ont été activés au cyclotron du Collège de France, sauf pour le bismuth et le plomb, pour lesquels nous avons utilisé RaE et ThB comme indicateurs. Dans le dernier cas, les mesures ont été effectuées lorsque l'équilibre radioactif avec les dérivés avait été atteint. Les autres indicateurs utilisés sont : ^{64}Cu (12,8 h.) ; ^{56}Mn (2,6 h.) ; ^{198}Au (2,7 j.) ; ^{122}Sb (63 h.) ; $^{127,129}Te$ (9,3 et 1,2 h.) et ^{140}La (41 h.) ; toutes les mesures ont été faites avec un compteur de Geiger et Müller.

Les quantités échangées seront exprimées par la suite soit par le pourcentage des ions marqués de la solution qui sont passés sur le métal, soit par le nombre d'atomes-gr échangés, soit enfin, par le nombre des couches monoatomiques échangées sur la surface métallique. Il est bien entendu que cette dernière représentation est purement formelle et ne préjuge pas de la répartition réelle, uniforme ou non, des atomes échangés sur la surface.

Précision et reproductibilité. — Les causes d'erreur dans ces expériences sont multiples et non négligeables. Les principales proviennent des dosages, des variations incontrôlables de l'état de surface du métal, des fluctuations du compteur. C'est pourquoi nous avons souvent répété 2 ou 3 fois la même expé-

rience et parfois la même série d'expériences, afin de nous rendre compte de la reproductibilité des résultats obtenus. Celle-ci dépend du système examiné et de certaines conditions expérimentales, mais dans l'ensemble, elle n'est pas mauvaise et souvent étonnamment bonne.

Variation de l'échange avec le temps. — Étant donné le but de notre travail, mesure des vitesses des réactions d'échange elles-mêmes à l'interface métal/solution en éliminant autant que possible toute influence secondaire, il a été nécessaire de se mettre dans des conditions telles que la vitesse de diffusion des ions de la solution et celle des atomes de l'intérieur du métal vers la surface n'interviennent pas dans la vitesse globale du processus.

L'influence du premier facteur est réduite au minimum par l'agitation de la solution et l'emploi de fortes concentrations. Nous avons, en outre, opéré d'une façon générale pendant des temps très courts, le plus souvent de 10 secondes à 5 minutes. Certaines expériences ont été faites pour des temps encore plus courts : 2 et 5 secondes et plus longs : jusqu'à 2 heures. Dans ces conditions la diffusion des atomes métalliques vers la surface est pratiquement nulle (*) et seuls les atomes situés au début de l'expérience sur la surface réelle du métal devraient être intéressés dans l'échange. Nous verrons que très probablement il n'en est pas ainsi.

TABLEAU 1

Durée	$Pb/Pb(NO_3)_2$ 0,1M, pH 5,1		$Pb/Pb(CH_3COO)_2$ 0,1M, pH 5		$Pb/PbCl_2$ 10^{-3}M pH 5,1	
	% d'échange	Nombre de couches	% d'échange	Nombre de couches	% d'échange	Nombre de couches
2 sec.	0,0095	61	0,015	96	0,0538	3,4
5 —	0,0137	88	0,027	173	0,061	4,2
10 —	0,0147	94	0,038	244	0,098	6,3
30 —	0,019	122	0,047	302	0,153	9,8
2 min.	0,036	231	0,098	630	0,369	23,7
5 —	0,048	306	0,130	836	0,394	25,3
10 —	0,101	649	—	—	—	—
15 —	0,103	663	0,150	965	0,692	44,2
20 —	0,141	907	»	—	—	—
30 —	0,142	914	0,161	1.036	1,574	101,3
1 h.	0,257	1654	—	—		
2 —	0,332	2136	—			

TABLEAU 2

Durée	$\overset{*}{Cu}/CuBr_2$ 0,276 M pH 3,4	$Cu/\overset{*}{Cu}Br_2$ 0,276 M pH 3,4	$Cu/\overset{*}{Cu}(NO_3)_2$ 0,05 M pH 3,5	$\overset{*}{Cu}/Cu(NO_3)_2$ 0,05 M pH 3,5
2 sec.	524	—	—	— couches
5 —	820	—	—	—
10 —	—	—	10	—
15 —	1435	—	—	—
30 —	—	—	13	—
1 min.	2670	1034	—	—
2 —	—	—	18	25
5 —	6340	5820 (moyenne)	54	37
15 —	8520	—	—	—
30 —	12540	11300	—	—
1 h.	12120	14600	—	—
2 h. 15 min.	—	—	224	—

TABLEAU 3

Durée	10 s	30 s	2 m	5 m	10 m	15 m	30 m	1 h
$Mn/MnSO_4$ N pH 2,91	5,9	22	66	120	—	282	421	626 couches
$Mn/MnSO_4$ 0,1N pH 2,6	—	10	28	50	81	—	—	—

Les tableaux 1 et 3 contiennent quelques exemples de nos mesures, exprimées en pourcentages de l'échange et en couches monoatomiques. L'échange avec les sels de cuivre a été mesuré dans les 2 sens : ions initialement marqués et métal initialement marqué. Toutes les valeurs se rapportent à la température ordinaire.

Si on trace les logarithmes des quantités échangées en fonction du log du temps on obtient le plus souvent des droites (fig. 1 à 5, où l'échange est exprimé en atome-grammes). Pour les temps les plus longs cette relation bi-logarithmique ne semble plus être valable, le ralentissement de l'échange s'accentue. Si le métal est nettement attaqué avec dissolution, les quantités échangées peuvent diminuer et les résultats deviennent irréguliers. C'est le cas de Pb dans une solution de $Pb(NO_3)_2$ 0,1N dans HNO_3 0,1 ou 0,01N. Avec Cu dans $CuCl_2$ à pH 3,5, les résultats sont irréguliers et peu reproductibles même pour les temps les plus courts.

Cependant d'une façon générale, dans le domaine

(*) Le coefficient de l'auto-diffusion de Pb à 165°C, est, d'après HEVESY, 10^{-9} cm^{-2} par jour (7). En tenant compte de la chaleur d'activation de ce processus, la diffusion à la température ordinaire est pratiquement inexistante pour des temps raisonnables. Il en est de même pour l'auto-diffusion de Cu et d'Au.

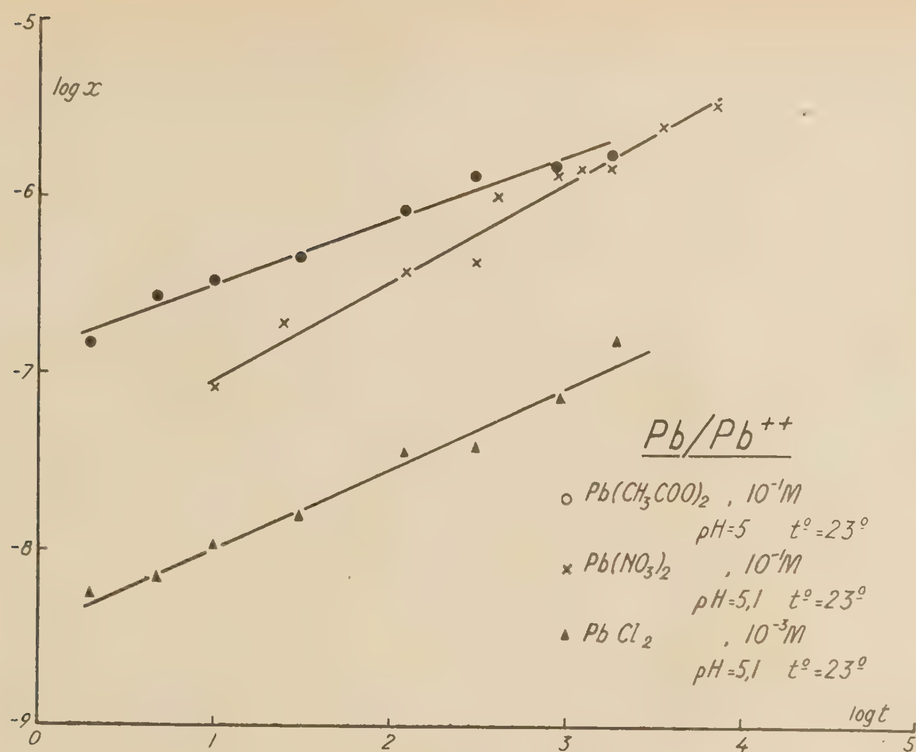

log x
-5
-6
-7
-8
-9
0
1
2
3
4
5
log t
Pb/Pb++
Pb(CH3COO)2 , 10-1M
pH=5 t°=23°
Pb(NO3)2 , 10-1M
pH=5,1 t°=23°
Pb Cl2 , 10-3M
pH=5,1 t°=23°

Fig. 1.

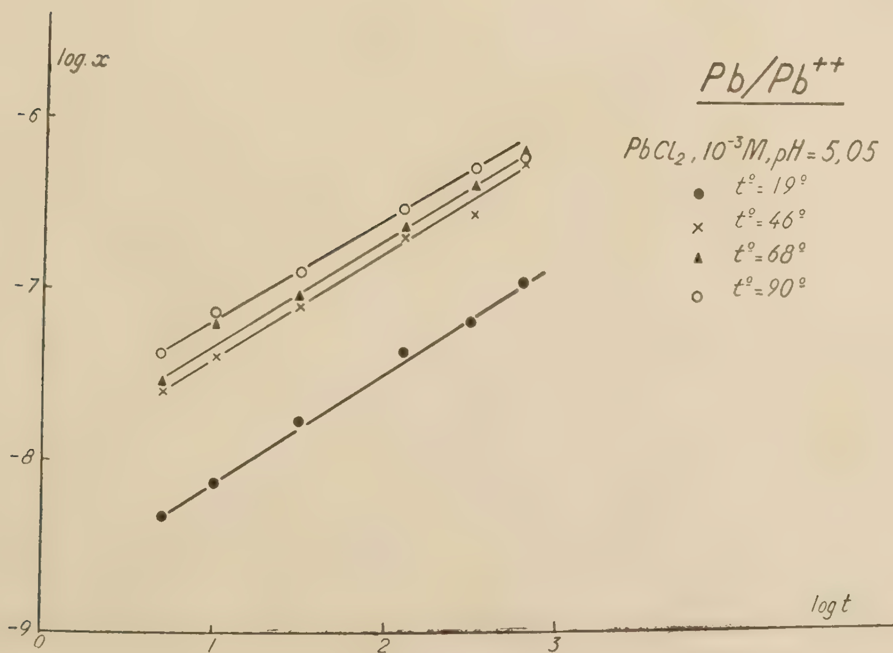

log. x
-6
-7
-8
-9
0
1
2
3
log t
Pb/Pb++
PbCl2, 10-3M, pH = 5,05
t° = 19°
t° = 46°
t° = 68°
t° = 90°

Fig. 2.

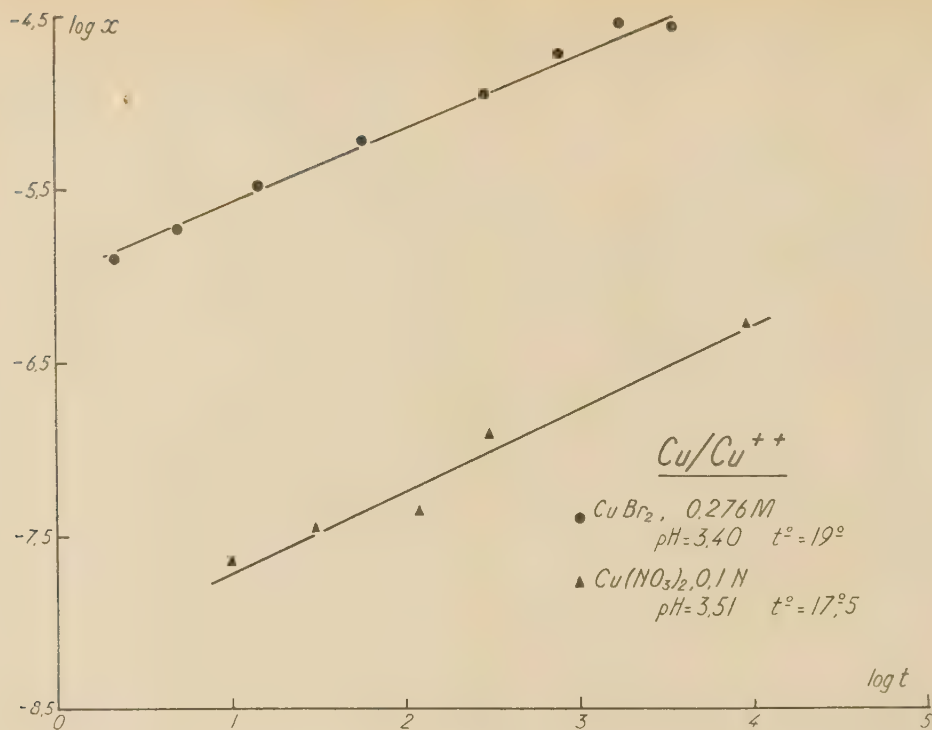

log x
-4,5
-5,5
-6,5
-7,5
-8,5
Cu/Cu⁺⁺
● Cu Br₂ , 0,276 M
pH = 3,40 t° = 19°
▲ Cu(NO₃)₂, 0,1 N
pH = 3,51 t° = 17°,5
log t
0
1
2
3
4
5

Fig. 3.

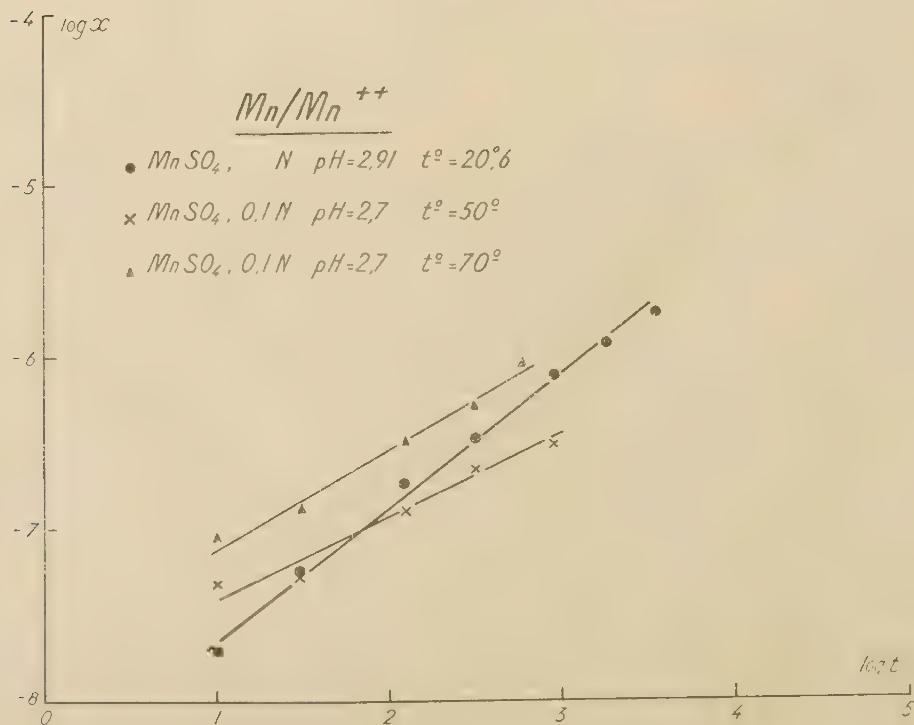

log x
-4
-5
-6
-7
-8
Mn/Mn⁺⁺
● Mn SO₄ , N pH = 2,91 t° = 20°,6
× Mn SO₄ , 0,1 N pH = 2,7 t° = 50°
▲ Mn SO₄ , 0,1 N pH = 2,7 t° = 70°
log t
0
1
2
3
4
5

Fig. 4.

des temps indiqué, la variation de l'échange x en fonction du temps t est donnée par la relation :

(1) $$\log x = a \log t + \log b'$$

ou bien

(2) $$x = bt^a$$

Comme le montrent les figures 2 et 4, cette équation est valable aux diverses températures, auxquelles les expériences ont été réalisées.

Dans le cas particulier où $a = 1$, les quantités échangées sont proportionnelles au temps. Nous avons observé ce cas avec $Bi(NO_3)_3$, 0,1N dans HNO_3, N entre 30 secondes et 30 minutes et avec $Bi_2(SO_4)_3$, 10^{-3}N dans H_2SO_4, 0,1N entre 5 secondes et 60 minutes (fig. 5 *c* et *d* (*) et tableau 4).

Tableau 4. — $Bi/Bi(NO_3)_3$

Durée	0,1N HNO_3, N	10^{-3}N HNO_3, N	10^{-3}N HNO_3 0,1N	10^{-3}N H_2SO_4 0,1N
		couches		
5 sec.	—	—	0,4	0,67
10 —	—	—	0,8	1,2
30 —	15	—	2,3	2,7
2 min.	57	6,8	4,9	10,6
5 —	209	—	6,7	23,8
10 —	340	10,4	—	—
15 —	—	—	11,7	74,9
30 —	1003	25,3	14,5	160
1 h.	—	—	15,3	435
2 —	1030	124	—	—

Dans tous les autres cas où nous avons mesuré, à températures différentes, l'échange pour plusieurs

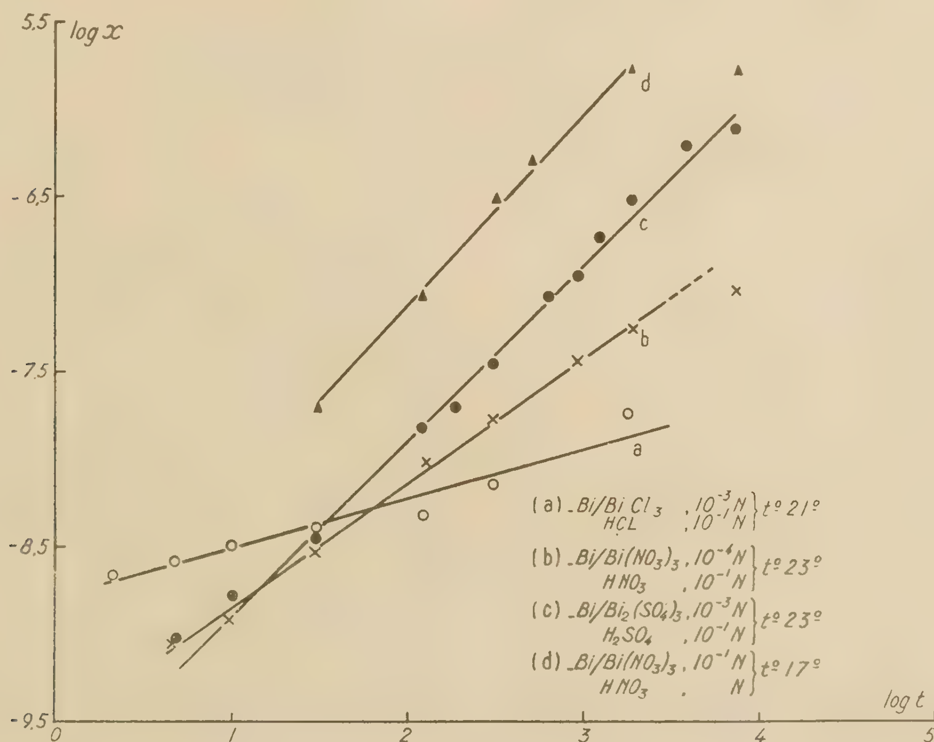


Fig. 5.

Avec le nitrate de Bi 10^{-3}N dans NO_3, 0,1N, x est à peu près proportionnel à t seulement pour des temps très courts (entre 2 sec. et 30 sec.), ensuite c'est $\log x$ qui devient proportionnel à $\log t$ avec $a = 0{,}4$ (tabl. 4).

temps, x est inférieur à 1 et peut atteindre 0,125 ($BiCl_3$, 10^{-3}N dans HCl, 0,1N).

Ce comportement ne concorde pas avec celui auquel on devrait s'attendre théoriquement. Zimens a établi dans un travail théorique ([8]) des équations cinétiques applicables aux échanges hétérogènes. Il considère ces processus comme des réactions mono-

(*) Il n'est pas exclu que la courbe exprimant ici x en fonction de t présente une légère convexité indiquant une vitesse d'échange augmentant un peu avec le temps.

moléculaires, dans lesquelles le passage d'un atome du solide dans la solution et d'un ion dissous sur le solide sont deux actes indépendants. Le problème peut alors être traité comme une réaction d'adsorption dans laquelle les constantes des vitesses dans les 2 sens sont identiques. L'équation de ZIMENS peut s'écrire sous la forme suivante appropriée à nos conditions expérimentales.

$$(3) \qquad \frac{d(m-x)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = \frac{k(r-x)}{s}$$

Dans cette équation, m exprime le nombre total des ions et atomes marqués ; r, le rapport m/c, où c est la quantité des ions non marqués en solution, rapport que nous pouvons considérer comme constant étant donné la très faible valeur de l'échange qu'on observe généralement pour de courtes durées, notamment avec des concentrations pas trop faibles ; s, est le nombre d'atomes de la surface réelle que nous considérons, comme il vient d'être dit, constante. Toutes ces grandeurs sont exprimées en atomes-grammes. Le coefficient k tient compte de l'influence de la concentration totale en solution ; il est proportionnel à celle-ci tant qu'on se trouve dans la partie rectiligne de l'isotherme d'adsorption.

L'intégration de (3) donne la relation :

$$\ln(rs - x) = -\frac{kt}{s} + \text{const.}$$

et en tenant compte de la condition : $x = 0$ pour $t = 0$

$$\log\left(1 - \frac{x}{rs}\right) = -k_1 t$$

ou bien :

$$(4) \qquad \log(rs - x) = -k_1 t + k_2$$

équation bien différente de la relation (1) trouvée empiriquement.

La raison de la divergence entre les données expérimentales et l'équation théorique réside sans doute dans le fait que contrairement à ce qu'il avait été admis, la surface réelle, c'est-à-dire s, ne reste généralement pas constante au contact des solutions contenant les ions du métal, mais évolue avec le temps. Sans que le métal soit proprement corrodé dans le sens habituel du mot, le processus d'échange pourrait soit désorganiser la structure des plans réticulaires superficiels en la rendant plus lâche, plus perméable et permettre ainsi une pénétration toujours plus profonde des ions, soit conduire dans certains cas à une recristallisation des atomes de la surface en en exposant ainsi un nombre toujours plus grand à l'échange.

Cette supposition sera solidement étayée par les expériences qui seront décrites plus loin sur le rôle de l'acidité, du traitement préalable de la surface et surtout des anions. L'aspect même des lames après un échange plus ou moins prolongé est nettement modifié (même en l'absence de dissolution) et d'autant plus que l'échange est plus important.

Ces altérations sont notamment bien visibles sur le cuivre ayant échangé avec $CuBr_2$ et sur Bi avec son sulfate (dans H_2SO_4 0,1N) ou son nitrate. La surface de ce dernier métal obtenue par polissage mécanique parfaitement brillante, devient après séjour pendant 1 ou 2 heures dans la solution sulfurique (ou après un temps plus long dans le nitrate), terne, grenue, avec formation d'un très grand nombre de petits cristaux visibles à l'œil nu, mieux sous microscope. Si une telle lame activée par échange est ensuite plongée dans une solution de H_2SO_4 0,01N, elle ne perd pratiquement rien de son activité, il n'y a donc pas de dissolution. Si, par contre, on la plonge immédiatement après l'échange dans une solution de $Bi_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ 0,1M inactive, l'échange dans le sens $\overset{*}{Bi}/Bi^{+++}$ se produit beaucoup plus rapidement que ne l'était l'échange $Bi/\overset{*}{Bi}{}^{+++}$ (une dizaine de fois pendant les 10 premières minutes). La différence est due sans doute au fait que dans le premier cas la masse métallique participant à l'échange est dès le début beaucoup plus grande par suite du développement de la surface lors de l'échange $Bi/\overset{*}{Bi}{}^{+++}$.

Ce sont probablement ces processus d'altération de la vitesse superficielle qui accélèrent la marche de l'échange et conduisent à une cinétique conforme à la relation (1). La précision et le nombre de nos expériences ne sont pas suffisants pour suggérer un mécanisme apte à interpréter quantitativement cette équation, mais on peut penser qu'il s'agit de phénomènes élémentaires analogues à ceux qui interviennent dans l'oxydation des métaux.

On sait [9] que la loi qui régit l'accroissement de l'épaisseur de la pellicule oxydée avec le temps peut être soit linéaire, soit logarithmique ($x = k_1 \log (k_2 t + k_3)$), soit parabolique ($x^2 = kt + k_1$). La validité de l'une ou de l'autre des trois lois dépend des volumes relatifs du métal et de son oxyde, de la température et du temps. Le rôle très important des anions dans les processus d'échange (voir ci-après) fait penser qu'ici aussi la désagrégation de la surface dépend pour une large part du rapport entre les dimensions réticulaires du métal et des rayons des ions des 2 signes qui pénètrent plus ou moins aisément dans les craquelures et les canaux formés au cours

de l'échange. Mais on doit naturellement prendre aussi en considération les actions spécifiques de nature chimique (notamment dans le cas de $CuBr_2$) et d'adsorption déterminées par les polarisabilités et la solvatation des ions, etc. (*).

Il est à présumer que les processus qu'on vient de décrire, s'ils ne conduisent pas à une dissolution graduelle du métal, doivent finir par s'arrêter ou par se ralentir considérablement. La vitesse d'échange suivrait alors une autre loi cinétique.

Influence de la concentration (**). — On peut conclure d'après les nombres donnés par Hevesy [1] que les quantités échangées entre Pb et $Pb(NO_3)_2$ en solution neutre sont approximativement proportionnelles à la concentration *c* du sel pour les faibles valeurs de celle-ci et qu'elle croît moins vite, lorsque *c* est supérieur à 0,01N :

Concentration	Nombre des couches
0,00001 N	0,082
0,0001 N	0,72
0,001 N	6,2
0,01 N	59
1 N	266

Nous avons observé un résultat analogue sur le même système en solution HNO_3 0,001N. Avec l'acétate de plomb à pH 5, lorsque la concentration diminue de 0,1M à 0,001M le nombre des couches échangées diminue de 70 à 90 fois. Par contre, l'échange entre Bi et $Bi(NO_3)_3$ dans HNO_3 0,1N est loin d'être proportionnel à *c*, même pour les faibles valeurs de celle-ci (tabl. 4).

Les activités spécifiques dont nous disposions dans le cas des radio-éléments artificiels n'étaient généralement pas suffisantes pour des expériences avec de faibles concentrations. En faisant varier la concentration de 0,1 à 1 M, nous avons constaté sur les systèmes $Mn/MnSO_4$ et $Cu/Cu(NO_3)_2$ que l'échange croît bien plus lentement que *c*.

Rôle de l'acidité. — Nous avons étudié l'influence de ce facteur surtout sur le plomb. Les mesures résumées dans le tableau 5 indiquent que la vitesse d'échange augmente nettement avec l'acidité. Un résultat analogue a été observé avec $PbCl_2$, 0,001M aux pH 0,9 et 5,1 avec $Bi(NO_3)$ 0,001N dans HNO_3, N et 0,1N et même pour le chlorure d'or 0,1M aux pH 0,97 et 1,41 à diverses températures (tabl. 6).

Tableau 5. — $Pb/Pb(NO_3)_2$, 0,05M

pH / Durée	0,9	2,85	4,7
10 sec.	226	117	41 couches
30 —	416	166	78 »
2 min.	718	279	144 »
5 —	1419	321	207 »

Tableau 6

	19°C	53°C	68°C	91°C
Chlorure d'or 0,1 M pH = 1,41 Durée d'échange 2 min.	56	110	185	264 couches
Chlorure d'or 0,1 M pH = 0,97 Durée d'échange 2 min.	83	169	264	346

Les essais chimiques que nous avons effectués à l'aide de KI montrent que le plomb est nettement attaqué dans HNO_3 dilué et que les quantités dissoutes croissent avec l'acidité. Les vitesses d'échange que nous avons mesurées sont donc apparentes, puisque les couches superficielles, les premières à échanger, passent continuellement en solution. Ces mesures ne présentent, par conséquent, qu'une limite inférieure et montrent que la vitesse d'échange est supérieure à la vitesse de dissolution du métal et qu'elle est favorisée par l'attaque du métal, tout au moins tant que celle-ci n'est pas trop brutale conduisant à une dissolution massive du métal. Ceci a probablement lieu pour $Pb/Pb(NO_3)_2$ dans HNO_3, 10^{-2} N après un certain temps de contact, pour Cu dans $CuCl_2$ à pH 3,5 et 4,3 et pour Mn dans $MnCl_2$ à pH 2,7.

L'augmentation de l'échange avec l'acidité ne peut être attribuée à des changements survenant au sein de la solution, par exemple à la variation de l'activité thermodynamique des ions, car celle-ci en diminuant avec la force ionique devrait agir en sens inverse. L'effet est donc dû aux modifications de la surface qui précèdent la dissolution, si celle-ci a lieu, mais qui se produisent même en l'absence d'une véritable corrosion.

Hevesy et Biltz [2] avaient conclu d'après leurs

(*) Signalons que Bungham et ses collaborateurs [10] ont trouvé une relation empirique analogue à l'équation (2) pour l'absorption de divers gaz (NH_3, CO_2, SO_2, NO) par le verre. Dans ce cas également la surface intéressée dans le phénomène correspond à plusieurs couches mono-moléculaires et l'équation n'est pas valable pour des temps longs. Sur le mécanisme du processus voir Brunnauer [11].

(**) Dans une étude quantitative précise, on devrait examiner les activités thermodynamiques au lieu des concentrations.

expériences d'échange du plomb et d'après celles de Thiele sur la corrosion de ce métal dans les solutions du nitrate et du chlorure de Pb, que la corrosion n'était pas une condition nécessaire pour l'échange. Nos résultats sont conformes à cette conclusion, mais elles montrent que la corrosion fait notablement accélérer le phénomène.

Rôle de l'anion. — Cette influence est très considérable, mais elle varie d'un métal à l'autre et peut même varier pour le même métal avec la concentration et avec le temps. C'est ainsi qu'en solution diluée (0,001M) et à pH 5,1, l'ordre des vitesses de l'échange de Pb décroît dans l'ordre : $Cl^- > NO_3^- > CH_3COO^-$ (tabl. 7), tandis qu'en solution 0,1N l'acétate échange nettement plus vite que le nitrate (tabl. 1).

Tableau 7

Durée	Pb/PbCl$_2$, 10^{-3} M pH 5,1	Pb/Pb(NO$_3$)$_2$, 10^{-3} M pH 5,0	Pb/Pb (CH$_3$COO)$_2$, 10^{-3} M pH 5,1
10 sec.	6,3	3,1	3,4 couches
30 —	9,8	4,8	5 »
2 min.	23,7	10,7	7 »
5 —	25,3	21,8	9,6 »

Pour Bi, la vitesse d'échange du chlorure est initialement plus grande que celle du nitrate, tandis que le sulfate pour des durées inférieures à 2 minutes échange plus lentement que le chlorure, mais pour des temps plus longs, l'échange, comme nous l'avons vu (tabl. 4), ne se ralentit pas et l'ordre des vitesses est interverti (par ex. pour 5 min. 4,7 couches avec le chlorure et 23,8 avec le sulfate ; pour 30 min., 12,9 et 160 couches).

L'influence de l'anion est encore plus marquée pour les sels de cuivre. L'échange de l'acétate (0,1M et à pH 3,3) est ici très lent et intéresse à peine une dizaine de couches après 10 minutes. La vitesse d'échange du sulfate est du même ordre de grandeur, celle du nitrate est probablement un peu plus grande tout en restant très faible. Par contre, l'échange du bromure à la même concentration et au même pH est environ 100 fois plus rapide. Comme la figure 2 le montre, l'échange entre Cu et $CuBr_2$, 0,276 M augmente régulièrement avec le temps suivant la loi bilogarithmique, et atteint au bout d'une demi-heure 12.500 couches (0,97 %), c'est-à-dire une profondeur moyenne de 3 microns.

L'échange initial du chlorure est encore plus rapide, mais ensuite il diminue étant sans doute masqué par la dissolution ; l'échange réel est ici probablement encore plus important qu'avec le bromure. L'aspect du métal après l'échange dans les solutions nitriques, sulfuriques et acétiques n'est pas modifié, tandis qu'il devient plus mat, plus terne après l'échange avec le bromure et plus encore avec le chlorure. Lavées, séchées et laissées dans l'atmosphère du laboratoire, les lames ayant séjournées dans les solutions chlorhydriques ou bromhydriques noircissent au bout d'un ou de plusieurs jours, ce qu'on n'observe pas avec les lames témoins ou avec celles qui ont plongé dans les solutions des trois autres anions.

Enfin dans le cas de Mn, l'échange est trop faible pour en tirer des conclusions sûres, mais il semble que le sulfate échange un peu plus rapidement que le nitrate.

L'effet de la nature de l'anion sur la vitesse d'échange semble prouver d'une façon très nette l'accroissement de la surface réelle au contact des solutions. Les lames métalliques ont été préparées toujours par la même technique, elles avaient, avant d'être plongées dans les solutions, à peu près la même surface réelle, et pourtant la vitesse d'échange du bismuth avec le sulfate est au bout d'une heure une cinquantaine de fois plus grande qu'avec le nitrate ; la vitesse d'échange du cuivre avec le bromure est plusieurs dizaines de fois supérieure à celle du nitrate. Nous savons que dans tous ces cas l'échange est réversible de sorte que s'il y a une très légère corrosion, elle est certainement négligeable.

On est ainsi amené à conclure que c'est au cours de l'échange lui-même que la surface s'accroît et que c'est la vitesse de ce processus qui détermine essentiellement la vitesse globale, tout au moins dans les intervalles de temps qui ont été indiqués plus haut et qui varient probablement avec la nature du système.

Rôle de l'état de surface. — Il est évident que l'état initial de la surface du métal doit jouer un rôle primordial dans les processus de ces échanges. Le champ d'investigation est à ce point de vue immense, étant donnée l'énorme variété des modes de préparation d'une surface métallique : décapage, polissage mécanique ou électrolytique, traitement par des acides ou d'autres électrolytes ou par des solvants organiques, dépôt et polarisations électrolytiques, laminage, poudres de dimensions variables, etc., etc. Nous avons renvoyé l'étude de ce facteur pour plus tard et nous nous sommes limités à effectuer quelques expériences en vue de vérifier les conclusions déjà mentionnées d'Erbacher sur la réduction de l'échange

à une seule couche monoatomique par le traitement préalable du métal dans une solution de composition identique à celle qui doit servir à l'échange. D'autre part, ROLLIN [5] avait constaté que l'échange $Ag/AgNO_3$ augmente considérablement si le métal a séjourné préalablement dans une solution concentrée de $NaNO_3$ (25 g/l). Nous allons voir que le traitement préalable peut, suivant les conditions, soit réduire soit augmenter la vitesse d'échange.

ERBACHER avait opéré avec des solutions très diluées (millimoléculaires environ) de $Pb(NO_3)_2$ dans HNO_3 10^{-2}N et de $BiCl_3$ dans HCl à 12 %. Or nous savons déjà que pour ces faibles concentrations l'échange est très réduit même sans traitement préalable. Nous avons, par conséquent, préféré utiliser des solutions plus concentrées.

Avec le nitrate de Cu 0,1M l'échange pendant 2 minutes est réduit, après un traitement pendant 2 heures dans la même solution sans indicateur, de 15,7 (sans traitement) à 3,9 couches. Un effet analogue est provoqué par un séjour préalable du métal dans une solution de HNO_3 de pH 3,33 ou de $NaNO_3$ 3M. Le traitement préalable du cuivre dans une solution de $CuCl_2$ 0,05M à pH 3,28 pendant quelques dizaines de minutes, réduit ensuite l'échange pendant 30 secondes de plus de 400 à une centaine de couches. L'échange dans une solution de $CuBr_2$ 0,1 (pH 3,74) ne semble pas être affecté par le séjour préalable du métal dans une solution de $CuSO_4$ 0,1 M pendant 30 ou 60 minutes.

TABLEAU 8. — $Pb/Pb(NO_3)_2$

	Traitement préalable			
	sans	30 m.	2 h.	
pH 0,9	320	160	51 couches	valeurs
» 5,1	120	155	320 »	moyennes

Plus significatifs sont les résultats observés avec le plomb et qui sont donnés dans le tableau 8. Le nombre des couches se rapporte ici à un échange effectué pendant 2 minutes pour chaque expérience. Ils montrent que le traitement préalable fait augmenter l'échange au pH 5,1 et le fait diminuer au pH 0,9. Avec des solutions de $Pb(NO_3)_2$ à pH 2,85, l'échange après un traitement préalable peut soit augmenter soit diminuer suivant la durée de séjour du métal dans la solution. Enfin, nous avons observé une augmentation nette de la vitesse d'échange de Bi avec $Bi_2(SO_4)_3$ 10^{-3} N après un traitement préalable de 30 à 60 minutes.

L'ensemble de ces résultats cadre bien avec l'image que nous nous avons faite de la variation de la surface des métaux au contact des solutions électrolytiques. Elles excluent l'hypothèse d'ERBACHER sur la réduction de l'échange à une seule couche monoatomique par le traitement préalable. Cette hypothèse implique d'ailleurs la conséquence que l'échange après un certain temps devrait s'arrêter complètement (puisque ceci est équivalent à un traitement préalable), ce qui ne correspond certainement pas à la réalité.

L'observation de ROLLIN, restée inexpliquée par l'auteur, se rattache probablement ainsi aux faits que nous venons de constater et qui sont dus aux variations de la surface réelle.

Influence de la température. — Comme on pouvait s'y attendre, l'échange augmente avec la température (fig 2 et 4). Mais pour exprimer correctement cette influence, il faut connaître la constante de vitesse du processus. Or l'équation empirique (2) ne fournit pas cette constante, puisqu'elle donne dans les cas où a est inférieur à 1, $dx/dt = \infty$ pour $t = 0$, et c'est précisément la vitesse du processus initial, avant l'intervention éventuelle d'influences secondaires, qui nous intéresse particulièrement. Un cas analogue se présente dans l'étude de l'oxydation des métaux, dont nous avons déjà parlé plus haut, lorsque la réaction suit la loi parabolique [9]. On y est conduit à admettre, comme nous le ferons ici, qu'aux temps voisins de $t = 0$, la cinétique suit une loi différente de celle qu'on observe pour des temps plus longs. Avant qu'on puisse utiliser une technique permettant de mesurer les échanges pour des durées extrêmement courts, nous pensons qu'on peut admettre, en première approximation, que l'échange est proportionnel au temps pour t voisin de zéro. Ceci revient à supposer que l'altération de la surface n'est pas sensiblement modifié aux instants initiaux de l'expérience. On pourrait alors appliquer l'équation théorique (4), ce qui conduit à la proportionnalité indiquée pour les faibles valeurs de t.

Dans l'état actuel de la question il est difficile de décider si cette hypothèse est justifiée. C'est pourquoi nous ne considérons les valeurs obtenues de cette façon que comme des constantes conventionnelles permettant la comparaison de l'échange du même métal dans diverses conditions, par exemple à températures différentes, ou celui de divers métaux. Pratiquement nous divisons la quantité échangée (en at. grammes) pendant 10 ou 30 sec. par le temps

TABLEAU 9

1) Chlorure d'or, 0,1 M pH 1,41	t° C	17°	47°	70°	94°
E = 4,57 Cal./mol. log Z = — 5,5	k. 10^9	1,07	2,10	3,85	5,04
2) Chlorure d'or, 0,1 M pH 0,97	t° C	19°	53°	68°	91°
E = 4,57 Cal./mol. log Z = — 5,4	k. 10^9	1,62	3,24	5,05	6,6
3) $Cu/CuBr_2$, 0,1 M pH 3,74 (**)	t° C	20°	49°	67°	89°
E = 3,5 Cal./mol. log Z = — 4,5	k. 10^9	75	1413	2093	2416
4) $Cu/Cu(NO_3)_2$, 0,1 N pH 3,51 (**)	t° C	17°5	46°	68°	88°
E = 6,8 Cal./mol. log Z = — 3,7	k. 10^9	2,25	5,1	8,93	2,1
5) $Bi/Bi(NO_3)_3$, 0,1 N HNO_3, N	t° C	17°	46°	66°	91°
E = 8,0 Cal./mol. log Z = — 4,9	k. 10^9	0,63	3,5	9,6	11,6
6) $Bi/BiCl_3$, 0,1 N HCl, N	t° C	19°	52°	68°	92°
E = 5,33 Cal./mol. log Z = — 4,9	k. 10^9	1,66	1,86	2,88	143
7) $Sb/SbCl_3$, 0,1 M HCl, 4N (***)	t° C	19°	48°	67°	91°
E = 4,0 Cal./mol. log Z = — 5,9	k. 10^9	1	2,06	2,77	4,0
8) $Mn/MnSO_4$, 0,1 N (****) H_2SO_4 10^{-3} N	t° C	17°	46°	66°	91°
E = 6,8 Cal./mol. log Z = — 3,7	k. 10^9	1,06	4,89	9,5	12,24
9) $Pb/PbCl_2$, 10^{-3} M pH 5,05	t° C	19°	46°	68°	90°
E = 6,3 Cal./mol. log Z = — 3,8	k. 10^9	0,83	4,54	5,92	7,69
10) $Pb/Pb(NO_3)_2$, 0,1 M pH 5,1	t° C	23°	46°	68°	90°
E = 8,0 Cal./mol. log Z = — 2,1	k. 10^9	8,3	26	74	142
11) $La/La(NO_3)_3$, 0,1 M pH 5 (***)	t° C	19°	47°	60°	91°
E = 8,2 Cal./mol. log Z = — 2,5	k. 10^9	2,05	6,23	15,9	36,6
12) $Te/TeCl_4$, 0,1 M HCl, N (***)	t° C	19°	91°		
E = 3,2 Cal./mol. log Z = — 6	k. 10^9	5	15		

(*) Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à M. le P[r] PIONTELLI de nous avoir fourni du manganèse et de l'antimoine très purs, de même que nous sommes reconnaissants à M. TROMBE pour le lanthane qu'il a mis à notre disposition.
(**) L'échange est réversible, tout au moins à la température ordinaire.
(***) Le métal se dissout légèrement dans le milieu étudié. Les valeurs ne sont données qu'à titre indicatif.
(****) En substituant $MgSO_4$ à $MnSO_4$ nous avons vérifié à l'aide de Rd Mn que si le métal se dissout à ce pH, la vitesse de dissolution est inférieure à celle de l'échange. Le manganèse utilisé a été préparé par électrolyse (M. PIONTELLI).

et prenons le quotient k comme la constante de vitesse initiale de la réaction dans les conditions données (composition, concentration, température).

Les valeurs ainsi calculées, généralement à 4 températures différentes, sont données dans le tableau 8 pour les métaux : Au, Cu, Bi, Sb, Mn, Pb, La et Te (*) (avec Cu, Bi et Pb les mesures ont été faites pour des anions différents) ; k est exprimé en at.-grammes/cm² sec.

Si on trace, pour un système donné, les valeurs de k en fonction de I/T, on obtient des droites, sur lesquelles les points sont dans la plupart des cas, bien alignés (fig. 6). Elles semblent donc, malgré leur caractère conventionnel, correspondre à une réalité physique. Les droites permettent de déterminer à l'aide de l'équation d'Arrhénius :

$$\log k = \log Z - E/RT$$

les chaleurs d'activation E du processus étudié et les « constantes d'action » Z (tabl. 9).

Les valeurs trouvées semblent indiquer que les chaleurs d'activation dépendent fortement de la nature de l'anion : elles sont voisines de 7.000 à 8.000 cal/mol pour les nitrates et généralement comprises entre 3.000 et 5.500 pour les chlorures (sauf pour PbCl, dont E = 6100 cal. environ). Cette conclusion, très importante, demande cependant d'être confirmée par d'autres expériences plus précises et sur un plus grand nombre de systèmes. Par ces expériences on devrait également établir si les chaleurs d'activation ne varient pas avec la température. Les données sur les constantes Z ne sont pas assez nombreuses pour en tirer des conclusions certaines. On notera cependant les faibles valeurs des vitesses d'échange de Mn avec son sulfate, résultat qui se retrouve également avec le nitrate. Les autres métaux se rangent, à anion égal et à concentration égale, dans l'ordre des électropositivités :

Pb > Bi > Cu (nitrates)
Pb > Bi > Au (chlorures)

Paris, le 22 mars 1948.
Institut du Radium.

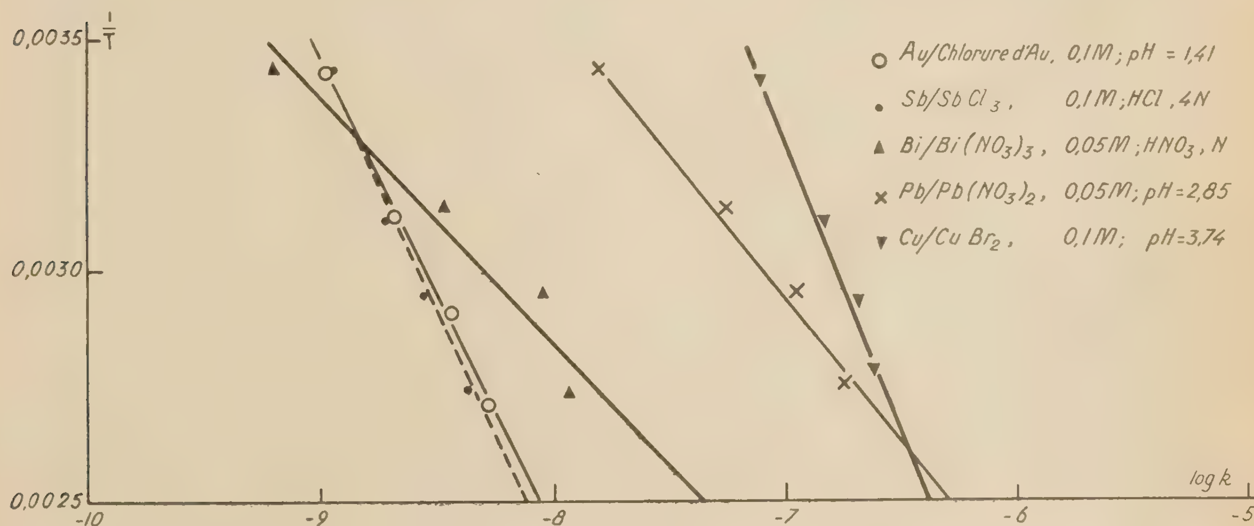


Fig. 9

BIBLIOGRAPHIE

(1) HEVESY. — *Phys. Z.*, **16** (1915), 52.
(2) HEVESY et BILTZ. — *Z. Phys. Chem.*, B **3** (1929).
(3) GROH. — *Id.*, A **128** (1929), 449.
(4) ERBACHER. — *Id.*, **178** (1937), 43.
(5) ROLLIN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **62** (1940), 86.
(6) HAENNY. — *XIe Congrès Intern. de Chimie*, juillet 1947, Londres.
(7) HEVESY. — *Trans. Far. Soc.*, **34** (1938), 841.
(8) ZIMENS. — *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, **20** (1945), n° 18.
(9) Voir par ex. EVANS. — *Metallic Corrosion*, chap. 3, London, 1945.
(10) BANGHAM et BURT. — *Proc. Roy. Soc.*, A **105** (1924), 481 ; BUNGHAM et SEVER. — *Phil. Mag.*, **49** (1925), 935.
(11) BRUNNAUER. — *Adsorption of Gases*, vol. I, p. 469, Princeton, 1945.

POUR LA DISCUSSION VOIR LE MÉMOIRE SUIVANT

RELATIONS ENTRE LES PHÉNOMÈNES D'ÉCHANGE ET LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCHIMIQUES

par M. HAISSINSKY, Institut du Radium, Paris

On sait que les diverses méthodes de détermination des valeurs absolues des potentiels électrochimiques, notamment celles qui se rattachent aux phénomènes électrocapillaires et électrocinétiques, ont abouti à des résultats contradictoires et n'ont pas permis finalement de connaître le point zéro des potentiels.

FROUMKINE a montré (1) que cet échec était dû à la confusion entre l'annulation de la charge électrique qu'on réalisait dans ces expériences et l'annulation de la différence de potentiel qu'on cherchait à réaliser. D'après FROUMKINE, dans une pile du type Daniell, une partie seulement de la force électromotrice est donnée par des couches doubles ioniques, une autre partie, qui peut parfois dépasser le volt, étant constituée par des potentiels de contact, localisés aux interfaces métal/solution ou métal/métal.

GROH (2) a cherché à résoudre le problème par une voie tout à fait différente. Sa méthode est basée sur une relation que KNUDSEN a établie (3) entre la vitesse maximum G d'évaporation et la tension de vapeur P d'un liquide, à la température absolue T :

$$(1) \qquad G = 1/4\, N m\bar{c} = 43{,}75 \cdot 10^{-6} P \sqrt{M/T},$$

où N est le nombre des molécules dans un cm³, m la masse d'une molécule, $\bar{c}$ la vitesse moyenne, M le poids moléculaire ; P est exprimé en dynes/cm².

BENNEWITZ et SCHULZ ont essayé (4) d'étendre cette formule à la dissolution des métaux en assimilant la tension de dissolution à la tension de vapeur et la vitesse de dissolution anodique à la vitesse d'évaporation. Ayant ainsi déterminé P, l'équation électrochimique de Nernst :

$$(2) \qquad E = \frac{RT}{nF}\, ln\, \frac{P}{p}$$

donnerait la valeur absolue d'E. Les mesures des vitesses de dissolution d'Ag et d'Au n'ont cependant pas donné de résultats cohérents.

GROH a utilisé la même formule (1), mais il a eu recours, pour mesurer la vitesse maximum de dissolution, à la méthode des échanges isotopiques. En faisant écouler, dans un dispositif approprié, un amalgame liquide de Pb à travers une solution de $Pb(NO_3)_2$ contenant son isotope ThB, il a trouvé une vitesse d'échange qui donne, à l'aide des équations (1) et (2), pour le potentiel absolu de Pb une valeur concordante avec les déterminations de PALMAER. Cependant avec Bi, la vitesse d'échange était au moins 10^{15} fois supérieure à la vitesse calculée.

L'équation de KNUDSEN n'est donc pas applicable à la dynamique des interfaces métal/solution, sans doute par suite de l'existence d'une couche double électrique qui rend inadéquates les considérations cinétiques valables pour les interfaces liquide/gaz ou métal/gaz. Il paraît alors intéressant d'examiner s'il n'existe pas une autre relation, ne serait-elle que de nature qualitative, entre les potentiels électrochimiques des métaux et les vitesses d'échange avec leurs ions en solution.

Les expériences réalisées en collaboration avec COTTIN et VARJABEDIAN montrent (5) que si une telle relation existe dans certains cas, elle n'a certainement pas une portée générale. Elles ont tout d'abord mis en évidence le rôle important de l'anion dans les processus d'échange. L'influence de ce facteur se manifeste de deux façons : dans certains cas il s'agit pour un métal donné, de différences nettes, mais assez faibles, qui sont le plus souvent parallèles aux différences de potentiel. Elles peuvent donc s'expliquer par l'inégalité des activités thermodynamiques. Voici quelques exemples :

	Potentiel	Vitesse d'échange
$Mn/Mn(NO_3)_2$ N, pH 2,8	— 1,1183 v.	0,22
$Mn/MnSO_4$ N, pH 2,9	— 1,320 v.	2,02
$Pb/Pb(NO_3)_2$ 0,1M, pH 2,85	— 0,4123 v.	15,1
$Pb/Pb(CH_3COO)_2$ 0,1M, pH 2,85	— 0,4213 v.	32,8
$Bi(NO_3)_3$ 10^{-3}N, HNO_3 0,1N	+ 0,049 v.	0,126
$Bi/Bi_2(SO_4)_3$ 10^{-3}N, H_2SO_4 0,1N	+ 0,0217 v.	0,194
$BiCl_3$ 10^{-3}N, HCl 0,1N	— 0,0794 v.	0,51
$Cu/CuSO_4$ 0,1M, pH 3,5	+ 0,069 v.	2,24
$Cu/Cu(CH_3COO)_2$ 0,1M, pH 2,4	+ 0,1289 v.	4,8

Les potentiels sont rapportés à l'électrode de ca-

lomel saturée ; les vitesses d'échange, mesurées pour chaque métal pendant la même durée, sont exprimées en unités arbitraires.

Dans d'autres cas, notamment l'échange initial du cuivre avec son chlorure 0,1N (potentiel + 0,048 à pH 4,3) et bromure (potentiel 0,098 v. à pH 3,7) et l'échange de Bi avec son sulfate au bout d'un certain temps, la vitesse est anormalement plus grande qu'avec les autres anions du métal correspondant. Ce comportement, dû à un développement rapide de la surface réelle accessible à l'échange, ou à son renouvellement par recristallisation, n'est apparemment pas en relation directe avec le potentiel de l'électrode Me/Me^{n+}.

Si on écarte ces échanges exceptionnels, les vitesses d'échange de quelques métaux, à la température ordinaire, sont données dans le tableau suivant :

Chlorures		Nitrates		Sulfates	
Au(0,1M)..	1,07 à 1,62	Cu(0,1M)	2,25	Mn(N)	2,02
Bi(0,1N) ..	1,66	Bi(0,1N)	0,63	Mn(0,1N)	1,06
Sb(0,1N) ..	1	Pb(0,1M)	8,3	Bi(0,001N)	0,19
		Mn(N)	0,22	Cu(0,1M)	2,24

Ces valeurs ne sont pas strictement comparables, car les concentrations (et moins encore les activités thermodynamiques) ne sont pas toujours les mêmes ; en outre elles n'ont pas été obtenues toujours pendant une même durée d'échange, qui était cependant toujours très courte. Elles montrent néanmoins que Pb, Cu, Bi, Sb, Au se rangent, à anion égal et à concentration égale, à peu près dans l'ordre des électropositivités. Le manganèse cependant qui est le plus électropositif parmi les métaux examinés, a une vitesse d'échange plus faible que celle de Pb et proche de celle de Cu, malgré une différence de potentiels supérieure à 1,3 v.

On remarquera d'ailleurs que toutes ces vitesses sont pratiquement du même ordre de grandeur. On est ainsi amené à conclure que la vitesse d'échange initiale métal/ions en solution n'est pas liée au potentiel électrochimique. Ce résultat joint à ceux que nous connaissons déjà sur le rôle de la nature de l'anion et de l'acidité, semble nous autoriser à aller plus loin et à formuler l'hypothèse très simple, que la réaction d'échange elle-même

$$Me \rightleftarrows Me^{n+}$$

est très rapide, pratiquement réversible, indépendante de la nature du métal ou de l'état de la surface (*). Les différentes vitesses observées seraient alors dues aux différentes aptitudes des surfaces métalliques à se développer, dans différentes conditions, au contact des solutions électrolytiques. C'est la vitesse de ce processus qui varierait d'un système à l'autre et déterminerait la vitesse globale de l'échange.

Cette conclusion est corroborée par le fait que les chaleurs d'activation des échanges sont fortement influencées par la nature de l'anion ([5]). Elles correspondraient, par conséquent, non pas à la réaction d'échange, mais au processus de déformation et de désagrégation de la surface.

Nous voyons un appui à notre hypothèse dans les considérations que PIONTELLI a développées ([6]) sur les relations entre les propriétés électrochimiques et autres propriétés physiques des métaux. Selon PIONTELLI, on doit envisager l'existence de 2 classes distinctes de métaux : ceux de la première classe (comprenant Pb, Hg, Tl, Zn, Cd etc.) électrochimiquement normaux, ont de faibles énergies de cohésion, de grands volumes atomiques (réseau cristallin « ouvert » de HUME-ROTHERY), des coefficients d'autodiffusion relativement élevés, une forte tendance à la recristallisation, faible résistance mécanique. Les métaux de la seconde classe (Fe, Co, Ni, Mn, Cr et, plus généralement, les éléments de transition) sont électrochimiquement inertes, ont une énergie de cohésion plus élevée et une structure plus serrée. Les métaux tels que Bi, Sb, Au, Cu occuperaient une position intermédiaire. Cette classification est basée sur un grand nombre d'observations expérimentales et considérations théoriques et toute interprétation des phénomènes d'échange entre métaux et solutions devrait en tenir compte. La grande vitesse d'échange de Pb, la faible vitesse de Mn et les autres valeurs intermédiaires se trouvent ainsi liées à la structure et aux propriétés cristallochimiques des métaux respectifs. Il faudrait naturellement étendre ces expériences sur un plus grand nombre de métaux, particulièrement sur ceux de la seconde classe avant d'établir définitivement une relation de cause et effet entre la structure et l'échange (*).

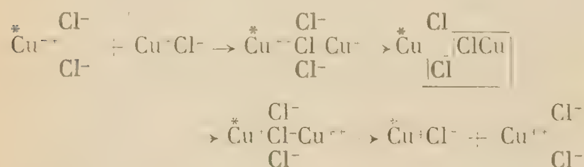


(*) Cette hypothèse implique la supposition que la vitesse de déshydratation des ions est plus grande que la vitesse d'insertion des atomes (ou des ions) sur la surface. Des expériences récentes, sur lesquelles nous reviendrons plus loin (p. 226) semblent toutefois indiquer qu'en solution homogène la vitesse de déshydratation a des valeurs finies, parfois très faibles. De nouvelles expériences sont donc nécessaires pour vérifier si notre hypothèse est *toujours* valable pour les systèmes ions-métal, où ce dernier pourrait jouer un rôle catalytique.

(*) De ces expériences on ne peut pas tirer directement de conclusions sur l'origine de la surtension cathodique lors du dépôt des métaux, car ce phénomène se complique par un transport de courant. Les deux questions sont cependant liées entre elles.

En admettant que la réaction d'échange par transfert électronique $Me \rightleftarrows Me^{n+}$ est rapide et réversible, on rapproche ce phénomène des échanges entre les halogènes et leurs ions et entre ions en solution aqueuse. La vitesse d'échange $Cl_2/Cl^-_{aq.}$ est extrêmement grande (7). HALFORD (8) évalue sa constante à 4.10^5 lit/min. De même, les échanges $Br_2/Br^-_{aq.}$ et $I_2/I^-_{aq.}$ sont très rapides. Les résultats connus jusqu'à ce dernier temps sur les échanges du type $Me^{n+} \rightleftarrows Me^{(n-m)+}$ ont montré que cet échange a toujours lieu et qu'il est généralement rapide. La seule exception à cette règle semblait être donnée par les expériences de RUBEN, SEABORG et KENNEDY (9), qui n'avaient pas observé d'échange entre $Fe(CN)_6^{---}$ et $Fe(CN)_6^{----}$, même après 4 jours. Des expériences plus récentes effectuées par W. B. LEWIS au laboratoire de Coryell ont montré (10), au contraire, que l'échange était ici aussi rapide.

J'ai discuté avec R. DAUDEL (11) du mécanisme de ces échanges qui probablement n'est pas tout à fait le même qu'entre un métal et ses ions. Dans le dernier cas le processus peut s'accomplir par un saut électronique entre les deux armatures du condensateur constitué par la couche double. En solution, de tels sauts paraissent beaucoup moins probables. Nous avons suggéré que l'échange se ferait par l'intermédiaire des ions de signe opposé avec formation de complexes transitoires ou des associations ioniques de Bjerrum :



Ce mécanisme fait prévoir que la nature de l'anion n'est pas indifférente pour la cinétique du processus. Ceci vient, en effet, d'être confirmé par les expériences de HARBOTTLE et DODSON (12) et de PRESTWOOD et WAHL (13) sur l'échange Tl^+/Tl^{+++}. Les deux premiers auteurs ont constaté que cet échange est nettement plus rapide dans HCl que dans $HClO_4$; les deux autres ont observé une différence encore plus importante entre HNO_3 (temps d'échange moitié de 1,6 à 2,5 h.) et $HClO_4$ (de 33 à 67 h.). L'échange augmente en outre avec la concentration de l'anion, ce qui peut également se comprendre par le mécanisme suggéré, puisque cette augmentation fait accroître la fréquence de rencontres entre les ions de signes contraires et donc la probabilité de transfert électronique.

Ces expériences montrent également que l'échange est lent dans ce système, quelle que soit la nature de l'anion. En outre, l'échange produit pendant la séparation chimique des deux cations a varié avec la méthode de précipitation utilisée.

D'autre part, Van ALTEN et C. RICE (14) ont observé que l'échange Fe^{++}/Fe^{+++} dans une solution de $HClO_4$ 3N est très lent (temps d'échange moitié 18,5 j.), si la séparation des deux espèces ioniques se fait par diffusion à travers du verre fritté et non pas par une méthode chimique. On sait que dans ce dernier cas (dans HCl 6N) l'échange est rapide (9).

Ces nouveaux résultats méritent une attention particulière et ils devraient être étendus à d'autres systèmes d'oxydo-réduction par transfert électronique. Ils ne sont pas incompatibles avec le mécanisme proposé plus haut. Celui-ci, en effet, a été présenté sous une forme schématique, sans tenir compte, par exemple, de l'hydratation des ions, qui doit certainement plus ou moins, suivant les conditions, retarder la formation du complexe intermédiaire, nécessaire pour le transfert électronique. La précipitation d'une espèce ionique (par exemple sous forme d'un hydroxyde) amènerait celle-ci à un contact plus intime avec l'anion précipitant (*) et la formation du complexe de transition serait ainsi facilitée. La formation du précipité enlèverait ainsi l'action inhibitrice provoquée par le solvant. Le même effet se produirait par l'augmentation de la concentration de l'anion.

Quoi qu'il en soit, les données actuellement connues permettent d'affirmer qualitativement, comme plusieurs auteurs l'ont déjà fait remarquer (15), que dans les systèmes réversibles d'oxydo-réduction par transfert électronique l'échange a toujours lieu. La question de la validité et de la signification de cette conclusion pour les systèmes où la réaction est plus compliquée qu'un transfert électronique, par exemple si les composants n'ont pas le même nombre d'atomes d'oxygène, demande d'être examinée de plus près.

Mais il faut d'abord préciser le sens de la notion de réversibilité électrochimique dans les systèmes d'oxy-réduction (**). On sait que celle-ci implique plusieurs critères : rapidité d'établissement du potentiel d'équilibre, constance et reproductibilité des valeurs mesurées, indépendance de la nature de l'électrode inattaquable, faible polarisation chimique,

(*) M. QUESNEY a observé dans mon laboratoire que l'échange entre les ions Pb^{++} et $Pb(OH)_2$ fraîchement précipité se fait rapidement (résultat non publié).

(**) Voir à ce sujet LUTHER (16) et BANCROFT et MAGOFFIN (17).

variation correcte avec l'activité thermodynamique. Toutes ces conditions n'ont pas la même valeur ; la dernière (la reproductibilité étant sous-entendue) est probablement la plus importante, la première l'est moins.

Les systèmes constitués par les ions d'un métal et son oxyde de valence supérieure, tels que Pb^{++}/PbO_2 ou Mn^{++}/MnO_2 répondent généralement aux critères indiqués et donnent des potentiels réversibles. Pour le premier, HEVESY ([18]) avait constaté dès 1915 un échange appréciable tandis que POLISSAR ([19]) et LIBBY ([20]) avaient trouvé, indépendamment l'un de l'autre, que Mn^{++} n'échange pas avec MnO_2. En collaboration avec B. PULLMAN ([21]), j'ai repris l'étude des deux systèmes et nous avons constaté que l'échange avec les oxydes préparés par voie humide était rapide dans les couches superficielles et était ensuite déterminé par la vitesse de diffusion à l'intérieur du solide. Avec MnO_2 préparé à partir de $MnSO_4 + KMnO_4$ il est total, à 60°C, après 30 minutes.

Plus intéressant encore est le système AsO_3^{---}/AsO_4^{---} étudié par WILSON et DICKINSON ([22]). L'échange n'a lieu ici qu'en présence d'iode agissant comme catalyseur. Or déjà en 1907 LOIMARANTA avait établi ([23]) que le potentiel du couple AsO_3^{---}/AsO_4^{---} était irréversible, mais qu'en présence d'iode il devenait réversible. Le parallélisme entre l'échange et la réversibilité se manifeste ici d'une façon particulièrement frappante.

LOIMARANTA avait également signalé que le potentiel irréversible Cr^{+++}/CrO^{--}_4 devenait réversible par l'addition d'iode. Bien que ce dernier résultat ait été contesté par LUTHER ([16]), il m'a semblé intéressant d'examiner l'échange dans ce système en présence et en l'absence d'iode. Les essais effectués dans ce but en collaboration avec MUXART et P. et R. DAUDEL ([24]) ont donné un résultat négatif. Nous n'avions cependant à notre disposition que ^{55}Cr de 2 h. et de faible intensité, de sorte que la durée de nos expériences ne dépassait pas 2 heures. C'est pourquoi il a été agréable d'apprendre (*) que le même système a été étudié récemment par W. H. BURGUS à Saint-Louis à l'aide de ^{51}Cr de 26,5 j. Les résultats de cet auteur confirment les nôtres et montrent toutefois qu'à pH 1,5 l'échange atteint 3,7 % après 122 h. et 8,6 % après 289 h. ; il est encore plus lent dans HNO_3 8,45 N ou dans NaOH 2,38 N. Cet échange extrêmement lent me semble très significatif en relation avec la question de la réversibilité.

(*) Communication privée de M. CORYELL.

Un autre exemple de ce type d'échange est donné par les systèmes iodate/iode, periodate/iode, iodate-periodate. Le potentiel du premier couple est réversible ; le dernier a été étudié par ABEL et SMETANA ([25]), qui ont montré qu'en solution acide le potentiel varie correctement avec l'activité, bien qu'il s'établisse lentement. En collaboration avec M. COTTIN ([26]) j'ai entrepris des recherches sur l'échange de l'iode entre les 3 composés, particulièrement entre l'iodate et le periodate (dans HNO_3 0,02N). L'utilisation de Rd-I de 8 jours nous a permis d'effectuer des expériences de longue durée et d'observer un échange très lent déjà à la température ordinaire : 35 % après 67 h., 46 % après 158 h.

La vitesse de l'échange est beaucoup plus grande en présence d'iode et croît avec la température :

Température C..........	20°	46°,8	76°,6	100°
Échange (1 h.)..........	22	30	45	76

L'action catalytique de l'iode fait présumer la possibilité d'un échange entre IO_3^- et I_2 (*) et entre IO_4^- et I_2, et nous l'avons prouvé par des expériences directes. Avec des quantités équivalentes en iode, l'échange dans HNO_3 0,5N était total dans les deux cas, à la température ordinaire, au bout de 40 h.

Mais c'est l'échange non catalysé qui présente un plus grand intérêt, car il pose la question du mécanisme possible de la réaction. Il est invraisemblable, en effet, qu'il se fasse par rupture des multiples liaisons I-O. On peut supposer qu'il s'agit d'un transfert d'un atome d'oxygène de l'ion IO_4^- (**) à l'ion IO_3^-, c'est-à-dire par une sorte de réaction d'oxydo-réduction. Les expériences cinétiques en cours nous permettront peut-être de pénétrer plus profondément dans les détails de ce mécanisme.

D'autre part, les sulfites sont facilement oxydables à l'anode en sulfate, mais on ne peut pas réduire ceux-ci, à la température ordinaire, à la cathode. Le potentiel de l'électrode SO_3^-/SO_4^{--} varie avec la concentration de SO_3^{--} suivant la loi de Peters-Nernst, mais il est indifférent à la concentration de SO_4^{--} (***). De même, les chlorates peuvent être oxydés anodiquement en perchlorates, mais la réaction inverse, la réduction n'a pas lieu ; le potentiel de l'électrode

(*) Les données bibliographiques sur ce couple sont contradictoires ; voir ([11]) et ([26]). Les résultats récents de KENNEDY et MYERS confirment les nôtres (voir le mémoire de ces auteurs avec KAMEN, présenté à ce Colloque).

(**) En solution acide, l'ion periodique est présent surtout sous la forme para $H_4IO_6^-$, mais celui-ci se transforme facilement en méta IO_4^-.

(***) D'après SCHAUM ([27]), ce potentiel devient réversible par addition d'alcool benzylique. Cette observation n'a pas été confirmée ; voir ([17]).

ClO_3^-/ClO_4^- est irréversible dans les deux sens. Conformément à cela, ces deux anions n'échangent pas leur Cl (LIBBY [20]), comme le sulfate n'échange pas son S avec le sulfite même à 100°C après 36 h. (VOGE et LIBBY [28]). Toutefois l'électrode Cl_2/ClO_3^- est irréversible, et d'après LIBBY ([20]) et RUBEN, SEABORG et KENNEDY ([9]), on observe un échange lent en solution acide.

En résumé, comme les électrochimistes le savent depuis longtemps, on ne peut pas diviser les réactions d'oxydo-réduction en 2 classes nettement distinctes, réversibles et irréversibles, tous les degrés d'irréversibilité étant possibles. A ces divers degrés correspondent diverses vitesses de réaction et différentes énergies d'activation, lesquelles, fournies sous forme de chaleur (ou d'énergie électrique) enlèvent partiellement ou totalement l'irréversibilité, à moins qu'une autre réaction ne se déclenche avant celle qu'on cherche à réaliser.

Ceci est également vrai *mutatus mutandi* pour les échanges. Les exemples connus jusqu'ici permettent donc de conclure sur une certaine correspondance, tout au moins qualitative, entre la réversibilité et l'échange (*) et mettent particulièrement en évidence le rôle des catalyseurs. On connaît un grand nombre de systèmes irréversibles d'oxydo-réduction organiques, qui deviennent réversibles en présence d'une enzyme appropriée. On peut supposer que l'étude de tels systèmes avec et sans catalyseurs et de systèmes analogues en chimie minérale, du point de vue des échanges, pourrait mieux préciser nos conclusions et contribuer sans doute à éclaircir, dans chaque cas particulier, l'origine de l'irréversibilité et par cela même les mécanismes des réactions.

Paris, Institut du Radium
le 28 mars 1948.

BIBLIOGRAPHIE

(1) FROUMKINE. — *Phys. Z. Sowiet.*, **4** (1933), 239.
(2) GROH. — *Z. Phys. Chem.*, **128** (1929), 449.
(3) KNUDSEN. — *Ann. Physik*, **7** (1915), 697.
(4) BENNEWITZ et SCHULZ. — *Z. Phys. Chem.*, **124** (1926), 134.
(5) HAISSINSKY, COTTIN et VARJABEDIAN. — *J. Chim. Phys.* (mémoire précédent).
(6) PIONTELLI. — *Ibid.*, *Ricerca Sci.*, **17** (1947), n° 10.

(*) Signalons en relation avec cette conclusion que DUFFIELD et CALVIN ([29]) ont constaté que l'échange, dans la pyridine, entre l'acétate de cuivre et divers complexes de ce métal avec les dérivés de la salicylaldéhyde est d'autant plus lent que le potentiel de réduction (irréversible) sur une électrode de Hg est plus élevé.

(7) LONG et OLSON. — *J. amer. chem. Soc.*, **58** (1936), 2214
(8) HALFORD. — *Ibid.*, **62** (1940), 3233.
(9) RUBEN, SEABORG et KENNEDY. — *J. appl. Physics*, **12** (1941), 308.
(10) CORYELL. — *Nucleonics*, **1** (1947), 2.
(11) HAISSINSKY et R. DAUDEL. — *Bul. Soc. Chim. France*, 1947, 552.
(12) HARBOTTLE et DODSON. — *J. amer. chem. Soc.*, **70** (1948), 880.
(13) PRESTWOOD et WAHL. — *Ibid.*
(14) Van ALTEN et RICE. — *Ibid.*, p. 884.
(15) SEABORG. — *Chem. Rev.*, **27** (1940), 199 ; R. et P. DAUDEL et M. MARTIN. — *C. R.*, 219 (1944), 129 ; CORYELL. — *Loc. cit.*
(16) LUTHER. — *Z. Electroch.*, **13** (1907), 289.
(17) BANCROFT et MAGOFFIN. — *J. amer. Chem. Soc.*, **57** (1935), 2561 ; 58 (1936), 218 ; *J. Franklin Inst.*, **224** (1937), 283.
(18) HEVESY. — *Phys. Z.*, **16** (1915), 52.
(19) POLISSAR. — *Ibid.*, **58** (1936), 1372.
(20) LIBBY. — *J. amer. Chem. Soc.*, **62** (1940), 1930.
(21) HAISSINSKY et B. PULLMAN. — *J. Physique*, **8** (1947) 36.
(22) WILSON et DICKINSON. — *J. amer. Chem. Soc.*, **59** (1937), 1358.
(23) LOIMARANTA. — *Z. Electroch.*, **13** (1907), 33.
(24) MUXART, P. et R. DAUDEL et HAISSINSKY. — *Nature*, **159** (1947), 538.
(25) ABEL et SMETANA. — *Monatshef. Chem.*, **60** (1932), 81.
(26) COTTIN et HAISSINSKY. — *C. R.*, **224** (1947), 1636.
(27) SCHAUM. — *Z. Electroch.*, **7** (1901), 483.
(28) VOGE et LIBBY. — *J. amer. Chem. Soc.*, **59** (1937), 2474.
(29) DUFFIELD et CALVIN. — *J. amer. Chem. Soc.*, **68** (1946) 557.

DISCUSSION

Professeur Hevesy. — Il semblait *a priori* très peu probable qu'on puisse utiliser avec profit les indicateurs radioactifs pour prouver l'analogie entre la pression de dissolution de Nernst et la pression de vapeur. La première idée de Nernst a été de calculer le potentiel absolu d'une électrode par les échanges. Le travail de GROH a pourtant montré que cela n'était pas possible.

M. HAISSINSKY a insisté sur l'influence de l'acidité sur l'échange et a expliqué celle-ci par une attaque du métal, mais je crois qu'on doit aussi envisager l'influence exercée par l'acide sur le sel dissous. On voit cette influence dans le cas du thallium. Si l'acidité de la solution est telle qu'on a peu ou pas d'ions Tl^{+++}, on n'a pas d'échange Tl^+/Tl^{+++}, tandis que cet échange a lieu s'il existe des ions Tl^{+++} (MAIER). On pourrait trouver beaucoup d'autres exemples de ce genre.

M. Haïssinsky. — Je suis entièrement d'accord avec le Professeur HEVESY sur l'influence possible de l'acidité dans le sens qu'il vient d'indiquer, mais, comme je l'ai dit dans ma communication, le rôle de l'acidité dans les cas que nous avons étudiés s'exerce en sens inverse de celui auquel on devrait s'attendre du point de vue de formation de complexes ou de la force ionique.

Mlle Quintin. — M. HAISSINSKY est-il bien d'accord sur le fait que des mesures basées sur des phénomènes d'échange sont sans rapport avec les potentiels d'électrode ? En effet, la formule thermodynamique du potentiel postule l'indépendance de celui-ci à l'égard de l'anion. Or, les expériences de M. HAISSINSKY mettent, au contraire, en évidence un effet d'anion très marqué.

M. Süe. — Parallèlement aux travaux effectués par M. HAISSINSKY, je voudrais exposer brièvement les résultats de recherches réalisées en collaboration avec Mlle QUINTIN et MM. AUDUBERT et SAVEL sur l'échange : radio cuivre-ions cuivriques.

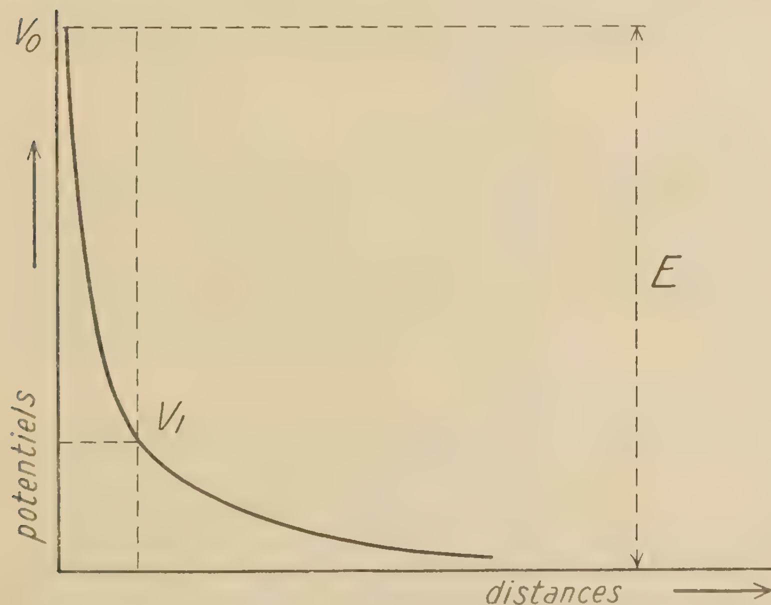
Des lames de cuivre ayant différents états de surface furent examinées du double point de vue : concentration des ions en solution et temps de contact.

La mesure de l'activité passée en solution s'effectue à temps déterminés, par prélèvement d'un faible volume de solution, puis mesure au compteur. Toutes les activités sont ramenées au temps zéro.

Les résultats obtenus montrent que, pour les divers états de surface et les différentes concentrations de la solution, les courbes activité-temps ont toutes la même allure exponentielle.

En exprimant l'activité passée en solution par le nombre de couches atomiques qui interviendraient en moyenne dans le processus, on trouve à l'équilibre les valeurs suivantes :

			Nombre de couches
$CuSO_4$ 0,101 M	Lames de cuivre laminées	Lavage Alcool	700
		Éther Eau	500
		Attaque nitrique	3.000
	Dépôt électrolytique		17.000
$CuSO_4$ 0,02 M	Cuivre laminé poli électrolytiquement		1.000



La connaissance des épaisseurs de métal affectées par l'échange doit permettre, pour divers états de surface, de chiffrer les influences structurales et, par là, d'apporter à la métallographie des renseignements importants.

Professeur Audubert. — Les expériences de M. HAISSINSKY mettent en évidence l'influence très nette de la surface de l'électrode ; ce fait est en rapport avec les résultats obtenus dès 1942 par Mlle QUINTIN et M. SUE, qui ont étudié les échanges entre une cathode de cuivre marqué et des solutions à différentes concentration de SO_4Cu. C'est d'ailleurs pour cette raison que j'ai demandé à M. KAYAS de reprendre le même problème avec des électrodes à amalgame monophasique de cuivre.

Qu'il s'agisse d'électrode solide ou d'amalgame, la loi de l'échange est la même ; elle obéit à la cinétique générale de nombreux phénomènes physico-chimiques (vaporisation, sublimation, dissolution, etc...).

$$\frac{dx}{dt} = k(x_\infty - x)$$

c'est-à-dire en intégrant : $x = x_\infty\,(1 - e^{-kt})$. Cette relation, qui est vérifiée dans un très grand intervalle de temps allant de 3 minutes à 80 heures, se réduit pour des temps suffisamment faibles à $x \backsimeq x_\infty kt$.

On retrouve ainsi certains des résultats obtenus par M. HAISSINSKY, mais cette formule est incompatible avec la plupart de ses résultats qui conduisent à $x = kt^\alpha$ avec $0{,}1 < \alpha < 1$. M. HAISSINSKY admet ainsi une modification de la surface active au cours des premiers instants ; mais en tout état de cause, comme la relation empirique obtenue par M. HAISSINSKY se vérifie sur des intervalles de temps allant jusqu'à 20 minutes, ceci est une contradiction avec les résultats obtenus sur le cuivre par Mlle QUINTIN et M. SUE ainsi que par M. KAYAS.

Il est intéressant de signaler que ces dernières recherches avaient pour but de préciser le mécanisme de la surtension du point de vue de la théorie que j'ai faite il y a déjà plusieurs années.

En tenant compte, en effet, de l'énergie d'activation, on admet que l'intensité I d'un courant d'électrolyse est donnée par la relation

$$(1) \qquad I = k_1[M^+]e^{-\frac{[W_1 - \alpha\mathcal{F}V]}{RT}} - k_2[M]e^{-\frac{(W_2 + \beta\mathcal{F}V)}{RT}}$$

où [M] représente la concentration ou l'activité des ions dans la solution, $[M^+]$ la concentration des atomes métalliques dans la couche de passage, W_1 l'énergie d'activation du processus de décharge, V le potentiel de l'électrode, α le coefficient de transfert de l'énergie cinétique de la réaction de décharge, W_2 l'énergie d'activation du processus inverse d'ionisation, β le coefficient de transfert de ce dernier phénomène.

Cette formule se simplifie, si l'on admet que l'activité des atomes métalliques dans la couche de passage de l'électrode est la même qu'à l'équilibre $(I = 0)$; on a alors :

$$(2) \quad I = k[M^+]e^{\frac{\alpha\mathcal{F}v}{RT}}\left[1 - e^{\frac{-(\alpha+\beta)(V-E)}{RT}}\right].$$

Cette formule où E désigne le potentiel thermodynamique est vérifiée par un très grand nombre de phénomènes électrochimiques aussi bien anodiques que cathodiques ; les données expérimentales permettent de déterminer

$$k_1 \quad W_1, \quad \alpha, \quad \beta.$$

J'espérais qu'il serait possible par l'étude des échanges de

déterminer les 2 constantes k_1 et k_2 relation (1) ainsi que le potentiel électrocinétique.

Les considérations qui découlent de l'examen des phénomènes de surtension dont le mécanisme interne vient d'être esquissé conduisent à penser que l'on ne doit aborder le problème des échanges entre électrode et solution qu'après avoir examiné la répartition du potentiel en fonction de la distance à l'électrode. Ce n'est en effet que lorsque cette question sera résolue, que l'on pourra savoir où se localise en réalité le processus d'échange, car il ne faut pas oublier que, dans une cinétique, c'est le processus le plus lent qui impose sa vitesse.

Lorsque l'on considère la répartition du potentiel en fonction de la distance à partir d'une lame métallique plongée dans une solution électrolytique, on admet, tout d'abord, une brusque variation se produisant dans un intervalle de distance extrêmement petit de l'ordre de 1 Å ou potentiel d'Helmholtz, puis à partir du 2e feuillet du condensateur ainsi constitué une variation de potentiel beaucoup plus lente ou potentiel de diffusion dû à la formation d'une atmosphère ionique, résultat de l'équilibre, en chaque point, des forces électrostatiques et de l'agitation thermique.

Si l'on désigne par V_0 le potentiel de la surface métallique, par V_1 le potentiel du 2e feuillet du condensateur, on a :

$$E = V_0 + V_1. \qquad \text{(figure, p. 229)}$$

Le potentiel V_2 n'est autre chose que le potentiel électrocinétique et il est calculé soit par la théorie de Gouy, soit par l'application de la théorie de Debye, cette dernière conduisant à :

$$\psi = \psi e^{-xV_1}; \qquad x^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum n_1 V_1^2.$$

Si l'on admet qu'aucun autre facteur n'intervient, on a, en désignant par q_1 la charge à la surface de l'électrode, par q_2 celle du 2e feuillet du condensateur et par q_3 la somme des charges de l'atmosphère ionique ou couche de diffusion

$$q_1 = q_2 + q_3 \qquad \text{et} \qquad q_1 = \frac{D}{4\pi\delta}(V_0 - V_1).$$

En réalité de nombreuses expériences tentées en vue de déterminer le potentiel électrocinétique (Frumkine, Heyrovsky, Audubert, Muller, etc...) conduisent à penser qu'à la surface du 2e feuillet du condensateur peuvent se produire des phénomènes d'adsorption ionique et qu'il est nécessaire de tenir compte d'un potentiel d'adsorption. Cette manière de voir a été précisée par Stern, qui a pu déterminer l'importance des phénomènes d'adsorption en se basant sur la théorie de Langmuir. De cette manière, il est arrivé aux relations suivantes :

$$q_1 = \mathfrak{F}Z\left[\frac{1}{2 + \frac{1}{c}e^{\frac{\Phi - \mathfrak{F}V_1}{RT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c}e^{\frac{(\Phi + \mathfrak{F}V_1)}{RT}}}\right]$$

adsorption

$$q_3 = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi \cdot 18}}\left[e^{\frac{\mathfrak{F}V_1}{2RT}} - e^{\frac{-\mathfrak{F}V_1}{2RT}}\right]$$

diffusion

Cette façon de considérer la répartition des potentiels en fonction de la distance à partir d'une électrode nous amène à nous demander quelle est la région qui est responsable des phénomènes d'échange ; il est évidemment vraisemblable de supposer que chacune de ces régions est le siège de cinétiques différentes. De nombreuses raisons conduisent à penser que la région d'Helmholtz est le siège d'un processus très certainement rapide, cependant que la région de Debye doit correspondre à des vitesses beaucoup plus faibles, il en est de même des processus d'adsorption.

Dans ces conditions, je crois que les échanges que l'on observe dans ces phénomènes électrochimiques ne doivent se rapporter au processus de décharge lui-même, dans ce cas d'ailleurs, les anions ne devraient jouer aucun rôle contrairement aux faits observés.

L'influence spécifique des anions ne se comprendrait pas davantage si le processus d'échange était le résultat d'une modification de l'atmosphère ionique, alors que la valence de l'anion devrait être le facteur prédominant. Mais, conformément à certains résultats relatifs à l'influence des anions dans les potentiels électrocinétiques (Frumkine, Herasymenko, Slendik) on peut supposer que l'échange serait lié à l'équilibre de la phase adsorbée.

En résumé, j'estime que tous les résultats qui ont été exposés nous montrent la complexité très grande des échanges dans le cas du processus électrochimique et je pense que l'on ne pourra vraiment arriver à une conclusion précise que lorsqu'on aura un nombre assez grand de résultats expérimentaux sûrs.

M. Haïssinsky. — Je ne pense pas que les expériences que j'ai réalisées avec MM. Cottin et Varjabedian soient directement comparables avec celles de Mlle Quintin et M. Süe, ou avec celle de M. Kayas. Ces dernières se rapportent à des amalgames liquides dont la cinétique d'échange est certainement différente de celle qu'on peut observer avec des métaux solides. D'autre part, les expériences de Mlle Quintin et M. Süe ont porté surtout sur des durées relativement longues et j'ai insisté moi-même sur le fait que notre équation bilogarithmique est valable pour des temps inférieurs à 1 ou 2 heures et que, pour des temps plus longs, la loi cinétique n'est plus la même. Je suis d'ailleurs en accord avec M. Süe sur l'influence considérable de l'état de surface sur les phénomènes d'échange. La loi cinétique que nous avons donnée a été établie *expérimentalement* pour des conditions bien précisées et nous l'avons attribuée à la modification de la surface qui se produit, dans *ces conditions*. En modifiant celles-ci, on pourrait avoir une autre loi cinétique, comme c'est par exemple le cas dans la corrosion sèche ou humide. Nous poursuivons nos recherches précisément en vue de voir comment varie la cinétique avec le mode de préparation de la surface : polissage mécanique ou électrolytique, dépôt électrochimique, laminage, amalgamation, etc...

Je tiens, d'autre part, à faire remarquer que la vitesse globale d'une réaction complexe est déterminée par la vitesse du processus le plus lent. Sans donc nier la possibilité de l'influence des phénomènes qui se produisent à l'intersurface de a couche de Helmholtz/solution, il me semble invraisembalble que ceux-ci déterminent la loi cinétique, comme il résulterait de la suggestion de M. Audubert.

En ce qui concerne la question de Mlle Quintin, j'ai insisté dans ma deuxième communication que le potentiel de l'électrode n'était pas le facteur décisif dans les échanges, mais que certaines faibles variations de la vitesse d'échange pourraient être parallèles aux variations du potentiel et provenir de la même cause.

Professeur Ch. Haenny (à une question du Pr Coryell). — Ainsi que j'ai eu l'occasion de le dire hier à M. Coryell, l'échange du fer dans quelques-uns de ses composés et tout particulièrement l'échange entre les ions complexes ferri- et ferro-cyanure ont été étudiés dans mon laboratoire. Contrairement aux résultats publiés par Rubens, Seaborg et Kennedy, nous avons observé un échange lent entre ces deux ions. Deux solutions, l'une de radio-ferrocyanure de sodium et l'autre de ferricyanure de potassium, ont été mélangées. L'activité du complexe ferrique grandit de jour en jour et l'équilibre paraît atteint après plusieurs semaines, lorsque la solution est à un pH de 6,5 à 7, à la température voisine de 20°C. La séparation a été effectuée par précipitation de bleu de Prusse. Les activités des oxydes ferriques ont été mesurées avec les précautions d'usage en tenant compte de l'absorption de la radiation dans tous les cas où les activités ne correspondaient pas à des masses égales. En utilisant des méthodes similaires,

nous avons contsaté un échange rapide, dont la vitesse n'est pas mesurable aisément, entre les ions Fe^{+++} et l'oxalate ferrique en solution. L'absence d'échange, même après plusieurs semaines, entre les ions Fe^{+++} et $Fe(CN)^{---}$, entre le fer extérieur et le fer intérieur de l'ion complexe du bleu de Prusse, permet d'exclure la possibiilté d'une réaction d'échange isotopique entre ions lors de la séparation des ions complexes ferri- et ferro-cyanure.

Le détail de ces recherches fera l'objet d'une publication prochaine.

Professeur Coryell. — Nous allons avec le Dr HAENNY échanger quelques informations détaillées sur nos expériences et procéder à des essais comparables, car les séparations étaient obtenues par des précipités différents. De nouvelles expériences seront peut-être nécessaires afin d'éclairer la divergence entre nos résultats.

Il faut remarquer qu'il y a une répulsion électrostatique très forte dans le rapprochement d'ions pour transfert d'électrons simples, à moins que l'intervention des ions de signe contraire (comme l'a suggéré le Dr HAISSINSKY) ne joue un rôle prédominant.

La répulsion électrostatique E_r entre les ions de charges Z_1 et Z_2 (en unités électroniques) est donnée, en calories, par :

$$E_r = \frac{337\,000\, Z_1 Z_2}{DR}$$

où R est la distance des centres en Å au moment de l'échange et D est la constante diélectrique effective (microscopique). Le rayon des ions ferro- ou ferricyanure est d'environ 4 Å. Si le contact physique est nécessaire au transfert d'électrons, et si la constante micro-diélectrique est prise égale à 3, la répulsion sera de 168.000 calories.

En relation avec les nouvelles données sur les échanges lents des systèmes : Tl^{+}/Tl^{+++} et Fe^{++}/Fe^{+++}, il est souhaitable que d'autres systèmes soient réexaminés avec soin, afin de voir si tous les processus de transfert d'électrons sont lents et quels facteurs sont susceptibles de les modifier (spécialement la catalyse par anions et les précipités).

Professeur Broda. — MM. HAISSINSKY et AUDUBERT ont souligné l'importance des mesures d'échange après immersion très brève. Peut-être pourrait-on diminuer le temps de contact en utilisant un ruban traversant la solution rapidement à vitesse variable. Naturellement, l'intensité des radioéléments doit être assez forte pour les temps brefs de contact.

Des expériences avec le mercure seraient intéressantes à cause de la surface bien définie.

A-t-on effectué des expériences entre un métal et les ions du même élément à charges différentes (par exemple Cu^{+} et Cu^{++}) ?

M. Haïssinsky. — A ma connaissance, de telles expériences n'ont pas été réalisées, mais elles sont envisagées dans notre plan d'étude.

M. Daudel (communiqué par écrit). — Dans un travail sur les réactions d'échange entre solides et liquides, Mme P. DAUDEL (*Revue Sc.*, 84, 1946, p. 462) était arrivée aux conclusions suivantes :

C'est généralement le solide qui impose sa vitesse aux réactions d'échange. Mais, dans certains cas (notamment lorsque le dérivé solide est susceptible de former un ion complexe avec les ions de la solution), les ions du liquide peuvent venir arracher à la surface du solide certains de ces ions ; alors que, profitant de ce départ, des ions de la solution viennent s'installer dans les vides qui en résultent.

Les résultats de MM. HAISSINSKY, COTTIN et VARJABEDIAN montrent que la vitesse de l'échange (métal-solution d'un sel du métal) dépend de l'anion du sel, démontrant de façon presque absolue qu'il doit en être ainsi, pour ce type d'échange. Notons que précisément dans le cas du cuivre c'est lorsque l'anion peut former un complexe avec le cuivre que l'échange est le plus rapide (cas des bromures et chlorures).

ISOTOPE EXCHANGE AND MECHANISMS OF HETEROLYTIC SUBSTITUTION

PART 1

HYDROGEN EXCHANGE AND MECHANISMS OF ELECTROPHILIC SUBSTITUTION

By S. K. HSÜ, C. K. INGOLD, C. G. RAISIN,
E. de SALAS and C. L. WILSON

SUMMARY

Isotope exchanges have available to them the same general mechanisms as have ordinary non-isotopic forms of substitution ; and accordingly, the study of isotope exchanges may yield useful information concerning the mechanism of organic reactions as a whole. The following discussion relates to those substitutions in solution which involve heterolytic bond-fission. It does not deal with gas or surface reactions, or with reactions in solution which depend on homolytic bond-fission. In Part 1 it is shown that hydrogen-isotope exchange may proceed by bimolecular or unimolecular mechanisms of electrophilic substitution S_E2 or S_E1, and that in prototropic systems a bimolecular mechanism involving rearrangement of the unsaturated system, a mechanism labelled S_E2', is additionally available. In Part 2 the contention is that halogen isotope exchange may take place by bimolecular or unimolecular mechanisms of nucleophilic substitution, S_N2 or S_N1, and that in anionotropic systems the apparent alternative of bimolecular nucleophilic substitution with rearrangement, S_N2', is not additionally available. In Part 3 this lack of symmetry between the availability of mechanisms for electrophilic and nucleophilic substitution is made typical of the general pattern of organic chemical reactions, for which stereoelectronic interpretation is advanced.

(1.1) Mechanism S_E 2, illustrated by Aromatic Substitution. — The idea that hydrogen exchange may proceed without prior ionisation, by way of an attack upon unsaturation electrons by the protonic part of what Brönsted has taught us to call an acid, was first advanced with reference to the exchange of aromatic hydrogen, which still constitutes the best available illustration of this mechanism (Ingold, Raisin and Wilson, *Nature*, 1934, 134, 734 : *J. Chem. Soc.*, 1936, 915, 1637 ; Best and Wilson, *Ibid.*, 1938, 28).

The mechanism has two groups of consequences in relation to the deuteration of aromatic compounds by exchange with acids. One is that such deuteration should follow the known rules for orientation and velocity in electrophilic aromatic substitution. To take a few examples, the substituents SO_3H and NO_2 should strongly retard deuteration, but in the event of its occurrence, should direct it to the *m*-position ; the groups Hal should retard deuteration, but direct it to the *o*- and *p*-positions ; OMe should considerably accelerate deuteration, but only in the *o*- and *p*-positions ; NMe_2 should do the same more strongly ; and O^-, the same more strongly still. The second group of consequences relates to the relative efficiencies of deuterating agents : clearly they should increase with the hydrion-donating power, or acidity, of the reagent. Thus a series, such as $H_2SO_4 > H_3O^+ > HOAc > H_2O$, in which the nth member will transfer a proton completely to the deprotonated $(n + 1)^{th}$ member, represents proton-donating power, and should represent efficiency for hydrogen exchange.

A number of such conclusions have been experimentally verified. Under conditions in which benzenesulphonic acid undergoes no nuclear deuteration in the presence of sulphuric acid, benzene is readily deuterated. It is deuterated less readily by selenic acid, and not at all by aqueous hydrochloric acid under these conditions. Anisole is very rapidly deuterated by sulphuric acid, but only with respect to three positions, further deuteration proceeding very much more slowly. Anisole and dimethylaniline are both deuterated fairly readily by aqueous hydrochloric acid. In the latter case salt formation occurs, with the result that one of the interacting entities, which we assume to be the hydroxonium ion and the free amine, is necessarily present in low concentrations : this being taken into account, it follows that the exchange reaction with dimethylaniline has a much greater specific rate than has the corresponding reaction with anisole. The neutral water molecule does not attack anisole or dimethylaniline under

comparable conditions. Phenol undergoes exchange with respect to three nuclear positions in alkaline aqueous solution, and the rate passes through a sharp maximum when the alkalinity is such that nearly equal amounts of free phenol and phenoxide ion are present. Here the strongest deuterating agent is the heavy phenol molecule, PhOD, because this is the strongest acid present, and it deuterates the phenoxide ion, which is the aromatic species of greatest nuclear reactivity. However, the rate-p_H curve shows that even the neutral water molecule is able slowly to exchange hydrogen with the phenoxide ion, though the hydroxide ion cannot do so. For aniline and phenol it has been proved that the three exchangeable nuclear hydrogen atoms are those of the *o*- and *p*-positions : for bromination quantitatively displaces deuterium from the deuterated compounds.

These findings may be set down schematically as follows :

$Ph \cdot SO_3H$:	No reagent found	
PhH :	$H_2SO_4 > H_2SeO_4 > H_3\overset{+}{O}$	With H_2SO_4 : $.SO_3H < .H < .OMe$
PhOMe :	$H_2SO_4 > H_3\overset{+}{O} > H_2O$	
$PhNMe_2$:	$H_3\overset{+}{O} > H_2O$	With H_3O^+ : $.OMe < .NMe_2$
$Ph\bar{O}$:	$PhOH > H_2O > \bar{O}H$	With H_2O : $NMe_2 < .\bar{O}$

Since experiment has shown that dimethylaniline is not deuterated by the phenol molecule, we can further condense the above scheme to the following summary :

Aromatic substituents :



Deuterating agents :



These series agree well with the requirements of the theory that deuteration is an electrophilic aromatic substitution of the ordinary type, S_E2, the special feature being simply that the reagent attacks through hydrogen, *i.e.*, that its electrophilic functions are here particularised to acidic functions.

The fact that the characteristic entity of aqueous acid, written H_3O^+, appears in an intermediate position in the series of deuterating agents shows that this entity must be a definite structure, even though no succes has yet attended attempts to identify its band spectra. If it were split up, as has been suggested, into water and free protons, then it should be a more powerful reagent for hydrogen exchange than is molecular sulphuric acid. The rule for the efficiency of electrophilic reagents is always that XY will be a better « X-ating » agent the more strongly Y attracts electrons, $X \rightarrow Y$, the limit being reached when Y attracts the shared electrons so strongly that it carries them completely away, leaving a free X^+. Thus, of all nitrating agents $NO_2 \rightarrow Y$, the strongest possible one is free NO_2^+ : it is much stronger than nitric anhydride $NO_2 \cdot ONO_2$, or the nitric acidium ion $NO_2 \cdot OH_2^+$, even though the Y-groups in these entities are strong electron-attractors ; and these in turn are very much more effective than acetyl nitrate $NO_2.OAc$ or molecular nitric acid $NO_2 \cdot OH$, whose Y-groups are successively weaker attractors of electrons. Similarly, for hydrogen-exchange reagents, $H \rightarrow Y$, we shall expect an efficiency series such as the following :



And this is what we observe, except that aqueous acid falls into the place of the third, and not the first, member. This shows that the protons of aqueous acid are wholly bound.

(1.2) Mechanism S_E 1, illustrated by Prototropy. — It is now agreed that a preliminary rate-governing ionisation provides the leading mechanism of hydrogen exchange in that large class of compounds which contain what organic chemists often call « active » hydrogen, — *i.e.* hydrogen found in the combination $H.C.(C{:}C)_n \cdot Z$, where $n = 0, 1, 2, \ldots$, and Z is a strongly electron absorbing group, such as, COR, CN, NO_2. Such structures are in principle prototropic ; and in relation to the consequences of an ionisation, two kinds of cases arise, according as the compound under consideration is the thermodynamically most stable, or is an unstable, tautomeride.

Let us first consider stable tautomerides. It has long been known that they can undergo replacement of their « active » hydrogen by halogen at a rate which is independent of the concentration of the halogen. The halogenation rate is thus controlled by some preliminary process, and we have been con-

cerned to prove that this is the ionisation of the hydrogen atom, the halogenation being, in effect, a hydrogen exchange of identical rate which has been diverted after the rate-controlling step.

The demonstration has to take account of the different functions of basic and acid catalysis in hydrogen ionisation. Taking the example of a ketone, basic catalysis may be formulated as follows, using curved bond-signs for the distributed electron-pairs in the mesomeric anion :



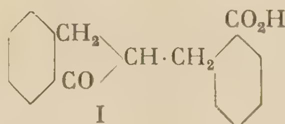
The thermodynamically stable system is that on the left. The reactive entity for electrophilic reagents such as halogens or proton-donors is the anion, and thus the rate of halogenation, or of hydrogen exchange, is controlled by the only slow process, *viz.*, the ionisation of the ketone. In acid catalysis, the first step is the conversion of the original prototropic system into a salt or salt-like complex, in which the newly introduced positive field creates sufficient additional reactivity to enable the tautomeric proton to be removed by some weaker base than would have sufficed for the ionisation of the original system :

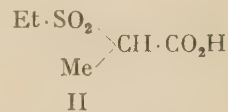


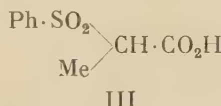


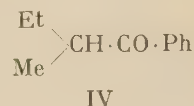
Here the reactive entity is the salt or complex from which the proton has been removed. The rate of its formation from the ketone is a composite quantity ; but, the stable system being again that on the left, it is this rate which determines both the rate of halogenation and that of hydrogen exchange. Once again, there is a common rate-determining process involving proton removal.

The proof that the common rate-governing process is ionic dissociation involves the combination of two types of experimental comparison. The first consists in showing that, under given conditions of catalysis, the rate of bromination of a thermodynamically stable tautomeride is equal to the rate at which it racemises when the carbon atom bearing the « active » hydrogen is an asymmetric centre of optical activity. This was first demonstrated, in the case of acid catalysed reactions, for the ketonic acid I, for the sulphone acids II and III, and for the ketone IV (Ingold and Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1934, 773 ; Ramsberg, Mellander and Hedlund, *Arkiv. Kem. Min. Geo.*, 1934, *11*, *B*, N°s 31, 41 ; 1936, **12** A, n° 1 ; Bartlett and Stauffer, *J. Amer. Chem.*, 1935, **37**, 2580). The same point was then established for the theoretically simpler case of basic catalysis in the example of the ketonic acid I (Hsü and Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1936, 623).





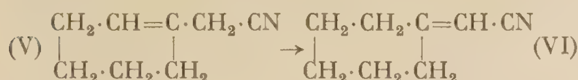




These comparisons do not by themselves identify the rate-controlling process. For any form of removal of the « active » hydrogen from the asymmetric centre could produce racemisation : either its complete loss from the molecule, or its intramolecular migration without loss might do so ; and, at one period in the history of organic chemistry the second alternative would have been assumed without question. The contrary decision is, however, compelled by a further comparison of rates, which has been made under conditions of basic catalysis in the example of ketone IV (Hsü, Ingold and Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1938, 78). In this experiment the optically active ketone was placed in a completely « heavy » solvent, *i.e.*, a solvent which could supply only deuterons, and not protons. It was a mixture of deuterium oxide and dioxan, containing deuteroxide ions as catalyst. This was in order to ensure that every proton lost from the original ketone would be replaced by a deuteron. It was then found that the rate of racemisation was equal to the rate of deuterium uptake. It follows that ionic dissociation is the rate-controlling process common to hydrogen exchange, racemisation, and halogenation. Thus the organic chemists « active » hydrogen is simply ionising hydrogen, and the phenomena associated with it are correctly classified as manifestations of pseudo-acidity.

When the tautomeride is thermodynamically unstable its ionisation will be accompanied by a chemical isomerisation, and it is of interest to compare the rate of this process with the rates of hydrogen exchange of the initial and final isomerides. This has been done in the example of the βγ-unsaturated cyanide V, which, in the presence of basic catalysts, undergoes complete conversion into its αβ-unsatu-

rated isomeride VI (Ingold, de Salas and Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1328) :

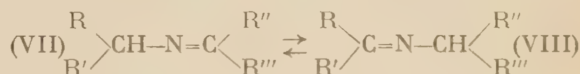


The medium was « heavy » ethyl alcohol (EtOD) containing ethoxide ions as catalyst. The experiment showed that compound V exchanges hydrogen with the solvent much more rapidly than it becomes converted into VI, and that this conversion in turn is much more rapid than hydrogen exchange of (VI) with the solvent.

The greater rate of hydrogen exchange of (V) than of the isomerisation V → VI is consistent with mechanism S_E1. If it were true that one hydrion could enter the molecule only while another was being withdrawn from a different position (an alternative mechanism of prototropic rearrangement which we consider below), there should be agreement between the rates of exchange and isomerisation. But if ionisation to give a mesomeric anion, and ionic reassociation occur as successive steps, then the exchange must be faster than the isomerisation, and might be much faster ; for only some of the anions that are formed from V will yield VI, because some will revert to V, whereas every anion that is formed will lead to hydrogen exchange with the medium. The rate of the conversion V → VI is greater than the rate of hydrogen exchange of VI, because the unstable form V is energetically closer to the thermodynamically unstable ionic system, and is separated from it by a smaller energy barrier, than is the stable isomeride VI. The result is that the complete forward change, V → Ions → VI has to surmount a smaller energy hill than the partial reverse change VI → Ions. This type of relationship is familiar in the chemistry of simple pseudo-acids : V resembles the acid-form and VI the pseudo-form of a pseudo-acidic system.

(1.3) **Availability of the Alternative Prototropic Mechanism S_E2'.** — Twenty years ago the mechanism of prototropy was being discussed on the basis of two alternative theories, which were at first regarded as mutually exclusive ; we here label them S_E1 and S_E2'. The mechanism considered above (S_E1) was originally advanced by Ingold, Shoppee and Thorpe (*J. Chem. Soc.*, 1926, 1477). However, another mechanism (S_E2') was put forward by Lowry, which does not assume ionsation of the molecnle, but supposes instead that one proton is added to it while another is being removed from a different position (*J. Chem. Soc.*, 1927, 2554). Subsequent studies by Baker (*J. Chem. Soc.*, 1928, 1583, 1979 ; 1929, 1205), by Pederson (*J. Physical. Chem.*, 1934, 38, 591), and seemed to decide between these theories in favour of the former. But then it was discovered by Hsü, Ingold and Wilson that, although mechanism S_E1 certainly applies to highly mobile and moderately mobile prototropic systems, a class exists of weakly mobile systems (presumably having unstable anions) which utilise Lowry's mechanism S_E2' (*J. Chem. Soc.*, 1935, 1774).

Four examples (*a* — *d*, below) have been studied, all containing an unsaturated CNC-system of the general form VII ⇄ VIII. Systems of this type move towards equilibrium in the presence of ethoxide ions in alcohol.



Examples.	R	R′	R″	R‴
(*a*)	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	*p* — $Cl \cdot C_6H_4$
(*b*)	C_6H_5	CH_3	C_5H_5	C_6H_5
(*c*)	*p* — $Ph \cdot C_6H_4$	C_6H_5	C_6H_5	H
(*d*)	*p* — $MeO \cdot C_6H_4$	H	C_6H_5	H

In examples *a*, *b* and *c* the criterion of optical activity has been employed (Hsü, Ingold and Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1493 ; 1934, 93 ; 1935, 1774). In all three cases optically active VII gave inactive VIII ; this was true even of case *a*, where VIII has a centre of asymmetry. The object of the experiments was to determine whether the activity was lost at any intermediate stage (A) of the conversion of VII into VIII, as would occur if the transferable hydrogen were first removed from the system, as in mechanism S_E1, thus producing intermediate ions. The technique of the determination was as follows. By methods not dependent on optical activity the rate of the conversion VII → VIII was measured, and also the rate of its reversal VIII → VII. These rates determine the speed at which, starting from VII, the system can traverse a cycle through VIII and return to VII. If in the change VII → VIII no optical activity is lost at any intermediate state, then VII will become racemised only by progressive dilution of the original substance with inactive material regenerated from VIII ; and in this case the rate of racemisation will always and in principle be equal to the independently determinate rate at which the system can traverse the cycle through VIII. But if optical activity can be lost at an intermediate state.

A of the complete change VII ⇄ A ⇄ VIII, then, starting with optically active VII, the shorter cycle *via* A becomes available as a route of racemisation ; and accordingly, in this case racemisation will proceed more rapidly than corresponds to the determinable rate of traverse of the cycle *via* VIII. In all three cases it was found that the rate of loss of optical activity by VII was just equal to the chemically determined rate of traverse of the cycle *via* VIII. This result proves that there is no intermediate anionic state in which activity would be lost : it excludes mechanism S_E1, but is consistent with mechanism S_E2'.

The method of isotope exchange has been used in case *d* above (de Salas and Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1938, 319). In Section 1.2 we noted that the prototropic mechanism, S_E1, would allow a tautomeride to undergo hydrogen exchange at a rate much greater than that of its chemical isomerisation. The bimolecular mechanism of prototropy, S_E2', has different consequences ; if we may assume that, under the conditions of a prototropic conversion such as VII ⇄ VIII, no bimolecular electrophilic substitution without rearrangement, S_E2, takes place, then it becomes a consequence of reaction by the bimolecular prototropic mechanism, S_E2', that, in a completely « heavy » deuterium solvent, the rate of uptake of deuterons would *initially* be equal to the rate of isomerisation. This follows because, for every *original* molecule converted, one deuteron is admitted to the system, — that is, of course, provided the solvent supplies only deuterons and not any protons.

Using an incompletely « heavy » ethyl alcohol as solvent and ethoxide ions as catalyst, de Salas and Wilson were able to show in example *d* that the rate of hydrogen exchange was certainly of the same order of magnitude as the isomerisation rate, though the conditions were not suitable for a strictly quantitative comparison. A more quantitative series of experiments on these general lines has been undertaken, but the results are not yet available.

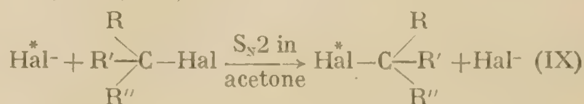
PART 2.

HALOGEN EXCHANGE AND MECHANISMS OF NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION

By P. B. D. de la MARE, B. D. ENGLAND, L. FOWDEN, E. D. HUGHES and C. K. INGOLD

(2.1) **Mechanism S_N2, illustrated by Aliphatic Substitution.** — The main use of halogen isotopes in the study of bimolecular nucleophilic substitution has been to provide special cases in which matters of general principle can be investigated in a less complicated manner than would be demanded for the treatment of completely general examples. The method is therefore of particular value in the pioneering stages of a general study. Two examples of its employment will here be given.

One of the first applications of radio-iodine and radio-bromine in the field of reaction mechanism was for the establishment, in the special case of isotopic replacement, that every individual act of bimolecular nucleophilic substitution at a saturated carbon atom inverts the configuration of the molecule substituted. The proof depended on showing that the rate of change of optical activity, and the rate of transference of radioactivity agree on this basis in each of the three substitutions formulated below (IX : *e-g*). The special simplicity of the method consists in this, *viz.* that it requires no auxilliary demonstration of the connexion between the relative configurations of factor and product and the signs of their rotations : since they are chemically identical, an inverted rotation indubitably corresponds to an inverted configuration (Hughes, Juliusberger, Masterman, Scott, Topley and Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1529 ; 1936, 1173, Cowdrey, Hughes, Nevell and Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1938, 209).



Examples.	Hal	R	R′	R″
(*e*)	I	$n-C_6H_{13}$	CH_3	H
(*f*)	Br	C_6H_5	CH_3	H
(*g*)	Br	CO_2H	CH_3	H

(* Signifies radioactive.)

Since these fundamental demonstrations were given, the task of testing the extent to which the same conclusion applies to cases in which the entering and expelled groups are different has been pursued, though the treatment of each such case has necessitated an ancillary investigation in order to establish

the connexion between the relative configurations of factor and product and the signs of their rotations. The result has been quite uniform ; even the electric charges on the interacting species make no difference : the substituting agent may be negatively charged, or neutral, and the entity substituted may be an anion, or neutral molecule, or a cation : in every investigated case bimolecular nucleophilic substitution produces configurational inversion (Cowdrey, Hughes, Ingold, Masterman and Scott, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1252, and forthcoming papers).

Radiohalogens are being used at the present time in order to simplify the problem of assessing the role of steric hindrance in bimolecular nucleophilic substitutions. Steric hindrance is an old concept ; but until recently is has been discussed solely on the basis of molecular models of the initial substances. This cannot be correct, because the considerations refer to reaction rate, and therefore, in principle, the initial and transition states of the reacting system should be treated differentially. Actually, most of the important effects of steric hindrance arise in the transition state, — as is natural, since a larger number of atoms have to be brought into a precise geometrical relation to one another there than in the initial state. Thus the main contribution of steric hindrance to the activation energy comes from an increase in the energy of the transition state, an increase caused essentially by compressions between atoms which are not directly bonded together.

As is established in the previously mentioned group of studies, the shape of the transition state in bimolecular nucleophilic substitution is that of a double triangular pyramid having the incident and expelled groups on the main axis. The problem of assessing steric effects on the energy of such a state is intricate, and requires a co-operation of theory and experiment. Theoretically one must try to calculate the geometry and energy of the state, under the condition that the geometry shall be such as to minimise the energy ; and for this purpose it is desirable initially to set up the simplest possible conditions. By using the monatomic entering and displaced groups of halogen exchange, one greatly limits the number of parameters needed to define the geometry of the system. By employing identical halogens one achieves a further simplification, since three valencies of the central carbon atom are then fixed precisely in a plane, which, since it is a plane of symmetry, approximately halves the number of independent parameters needed to specify the geometry. A final stage of simplification is reached when the main axis of the double pyramid is an axis of trigonal symmetry, though this condition sets a severe limitation on the scope of a study of the dependence of steric hindrance on alkyl structure. Because of this limitation, our calculations of the contributions of steric hindrance to the activation energy of halogen exchange reaction have included non-trigonal transition states, but with the simplifying assumption that the valencies of the central atom are arranged as they would be under trigonal symmetry. The calculated steric energies for bimolecular exchange are quoted in Table I (Dostrovsky, Hughes and Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1946, 173). The values for the trigonal groups are labelled E_S. The values labelled E_S^+ apply to the non-trigonal groups, and are expected to be rendered too large by the simplification mentioned, the error increasing with the value of E_S.

Table I. — *Calculated Steric Energies of Activation for Bimolecular Bromine Exchange,* $Br^- + RBr \rightarrow BrR + Br^-$.

R	Me	Et	*i*-Pr	*t*-Bu	*n*-Pr	*i*-Bu	*Neo*Pentyl
E_S (k.-cals.)	0.0	—	—	2.2	—	—	—
E_S^+ »	—	0.7	1.4	—	0.7	2.3	11.7

The need for experimental control arises mainly from the grave imperfections in our present knowledge of the laws of force between atoms at very small distances. The above results were obtained by the use of a repulsive potential energy function due to Born and Mayer ; but its validity at the distances of concern to us has never been established. Therefore the task was undertaken of securing experimental data for the activation energies of bimolecular nucleophilic substitutions over a range of alkyl groups, in the hope that some independent information about the magnitudes of steric energies might be forthcoming from this direction. The experimental dèterminations deal, of course, with Arrhenius activation energies, but it is assumed that their deviations from true activation energies will not be such as to destroy the significance of their differences from one another ; and it is in these differences that we are interested. The available results are in Table II. It happens that reactions which are the simplest to treat theoretically are not always the simplest for experimental investigation, and that is why the theoretically simple bromine exchange, the study of which by the use of radiobromine is still incomplete, is chronolo-

gically the fourth of the reactions to be experimentally examined.

TABLE II. — *Arrhenius Energies of Activation (E_A in k.-cals.) for Bimolecular Substitution*

Ref.	Substitution	Solv.	Me	Et	*i*-Pr	*n*-Pr	*i*-Bu	*Neo*Pentyl
(*h*)	OEt^- + RBr	EtOH	20.0	21.0	—	—	22.8	26.2
(*i*)	I^- + RBr	Me_2CO	16.0	18.8	20.5	19.3	20.1	23.6
(*j*)	Br^- + RI	»	16.0	17.8	18.5	18.1	18.9	—
(*k*)	Br^- + RBr	»	15.8	17.5	19.8	—	18.9	22.0

References:
(*h*) Dostrovsky and Hughes, *J. Chem. Soc.*, 1946, 157.
(*i*) (*j*) Unpublished experiments by L. Fowden.
(*k*) Unpublished experiments by P. B. D. de la Mare.

Calculation shows that, in the substitutions of methyl compounds, steric hindrance makes no contribution to the activation energy (Table I). It follows that, by subtracting the activation energies for methyl from those for the other alkyl groups, we shall obtain differences ΔE_A which should contain the whole of the steric energy E_S. They should also contain a polar contribution E_P, arising from the differing electrostatic effects of the differently charged end-groups in the initial and transition states on the polarisable alkyl chains. These contributions E_P are expected to increase generally with the size of the group ; but we are considering only differences between higher alkyl groups and methyl, and, as to these, it may be assumed that nearly the whole of the polar effect comes from the carbon atoms directly attached to the central atom, the more distant parts of larger groups having a relatively insignificant polar influence. Table III contains our determined values of ΔE_A. We suppose that a portion of each of these quantities represents E_P. It is

TABLE III. — *Differences ΔE_A (in k.-cals) representing Polar and Steric Effects on Arrhenius Energies of Activation in Bimolecular Substitution.*

Substitution	Et	*i*-Pr	*n*-Pr	*i*-Bu	*Neo*Pentyl
OEt^- + RBr ..	1.0	—	—	2.8	6.2
I^- + RBr ..	2.8	4.5	3.3	4.1	7.6
Br^- + RI ...	1.8	2.5	2.1	2.9	—
Br^- + RBr ..	1.7	4.0	—	3.1	6.2
E_p	+	++	+	+	+

not exactly known, but, for the reason just stated, we suppose it to be similar for ethyl, *n*-propyl, *iso*-butyl and *neo*-pentyl, larger for *iso*propyl, and still larger for *t*-butyl ; these conclusions are indicated by the signs +, ++ in the Table. Supposing the contribution E_P to be deducted from ΔE_A, a balance will remain for comparison with the calculated E_S of Table I.

All that we can yet conclude from our attempted comparison of theory and experiment is that the two methods of approach indicate a qualitatively similar variation of steric hindrance energy with structure, notably, a gradual rise of E_S as the alkyl series is ascended, followed by a sharp increase at the *neo*pentyl group. The large quantitative difference between the calculated and observed figures for this last case can probably be attributed almost entirely to the error introduced into the calculation by treating the central bonds of the transition state as though that state were trigonal. The fact that the values of ΔE_A are consistently smaller for the reaction Br^- + RI than for the reaction I^- + RBr suggests appreciable steric compression in the initial states of the alkyl iodides. More extended comparisons of this kind are clearly necessary before theory will be able to resolve the ambiguities in the interpretation of experiment, and experiment in the indeterminacies of theory.

(2.2) **Mechanism S_N1, illustrated by Anionotropy.** — It was argued by Burton and Ingold (*J. Chem. Soc.*, 1928, 904) that the rate-governing step in anionotropic change is the separation of the mobile group (always an electron-attracting group such as halogen or an acyloxy-group) as a fully dissociated anion. The residual carbonium ion was then necessarily mesomeric, its distributed positive charge being capable of concentration, for the purpose of ionic recombination, on either of two alternative carbon atoms. It made no difference of principle whether the anion, which in the final rapid stage of reaction combined with the carbonium ion, was one of those formed in the original ionic dissociation, or was some other anion, possibly of a different kind, specially provided for the purpose : the mechanism of the strictly isomeric change, and of the substitution of the mobile group by a group derived from a different anion, with a completely analogous rearrangement of the unsaturated system, were regarded as identical in all essentials. This mechanism clearly belongs to the type of unimolecular nucleophilic substitution, S_N1, which has since been established as of wide occurrence, even in saturated compounds and without reference to rearrangement. It may be formulated for the anionotropic case as in the following scheme, in which

W^- may represent any anion, not excluding W′ A curved bond-sign represents the distributed electron-pair in the mesomeric carbonium ion :



Since this mechanism was originally suggested, the evidence in favour of it has been strengthened, not only indirectly through its inclusion in the well established, broader generalisation of unimolecular nucleophilic substitution, but also directly by means of a number of investigations on anionotropic systems by Burton, Meisenheimer, Kenyon, Young, Winstein, Hughes and others. The combined significance of this work has recently been evaluated by Catchpole, Hughes and Ingold (*J. Chem. Soc.*, 1948, 8) whose appraisal may be summarised as follows.

Firstly, constitutional effects on the reaction point unmistakably to the ionic mechanism. Rearrangement, either isomeric or non-isomeric, in RCHW′. CH:CHR′ is strongly correlated with the general chemistry of the group W′, in particular, with its tendency to separate from carbon as an anion. This becomes intelligible only if the group W′ is required to separate as an anion W'^- in the rate-determining stage. It is not a normal relationship for isomeric changes known to be intramolecular, *e.g.*, those of allyloxybenzene derivatives. Furthermore, rearrangement in RCHW′·CH:CHR′ is strongly accelerated by electron-releasing substituents R and R′, the effect being as important for isomerisation as for non-isomeric rearrangement, and as prominent for anionotropic systems as a whole as for the unimolecular nucleophilic substitutions of saturated compounds containing R or R′ at the seat of attachment of W′ ; and for these reactions there is a mass of existing evidence of carbonium ion formation.

Secondly, the study of reaction products has been caused to provide evidence in several different ways. Burton showed that an anionotropic isomerisation could be diverted in the direction of a non-isomeric substitution with rearrangement by adding foreign anions during the change. His example was the rearrangement of α-phenylallyl *p*-nitrobenzoate in the presence of tetramethylammonium acetate ; and he showed that the diverted reaction which produced γ-phenylallyl acetate was not a stepwise isomerisation and substitution. Hughes and Young have proved that either of two pure isomerides, RCHW′ CH:CHR′ or RCH:CH·CHW′.R′, in first-order reaction with an anionic reagent W, gives a nearly identical mixture of isomeric substitution products RCHW.CH:CHR′ and RCH:CH·CHWR′. Their examples were the reactions of α-and γ-methylallyl chlorides with ethoxide ions derived from ethyl alcohol, and they also showed that they were not observing step-wise isomerisation and substitution. Kenyon and his collaborators have established in several examples that the products both of the isomerisations, and of the non-isomeric rearrangements, of optically active systems RCHW′·CH:CHR′ in dilute solution are completely or almost completely racemised. Their examples were various αγ-dialkylallyl chlorides and hydrogen phthalates. They also discovered the significant fact that original material recovered from a partial rearrangement was largely racemised, just as though most of it had once been ionised.

Thirdly, a considerable variety of kinetic evidence has been accumulated. Meisenheimer and his collaborators have shown that both the isomerisation, and the non-isomeric substitutions with rearrangement, of α-phenylallyl esters follow the first-order rate-law. Catchpole and Hughes have added the significant point that the isomerisation is not catalysed by the anions derived from the system, not even when a large extraneous supply of such anions is provided. These authors, and also Roberts, Young, Winstein and Andrews have paralleled, for the substitutions of α- and γ-methylallyl halides, much of the kinetic evidence usually given for the purpose of establishing unimolecular substitution for those saturated slkyl halides which use this mechanism. Finally Burton and Ingold, and particularly Meisenheimer and his pupils, have established a kinetic sensitivity to solvent and salt effects which it would be difficult to understand except on the basis of a rate-controlling ionisation.

This summary has been given because it represents the background of the main application which has hitherto been made of the method of isotopic exchange in the study of the mechanism of anionotropy. The summarised work clearly shows that a preliminary rate-affecting ionisation of a halogen atom, or of an acyloxy-group, or of some other group which

can heterolyse similarly, provides the principal mechanism of anionotropic change in solution. But it does not show whether or not this mechanism, S_N1, as we classify it, is exclusive ; and it is to the settlement of this question that the technique of isotope exchange has been directed, as is described in the next Section. We may recall that, for prototropy, the most general mechanism, which we classify as S_E1, depends on a preliminary separation of a proton, but that this mechanism is not exclusive, since in certain circumstances another mechanism, which we label S_E2', can take control.

(2.3) **Unavailability of the Alternative Anionotropic Mechanism S_N2'.** — After it had been recognised that the ionisation mechanism of anionotropic isomerisations and substitutions was simply a special case of the general mechanism of unimolecular nucleophilic substitution (S_N1), as established for the fundamental case of substitution at a saturated carbon atom, it became natural to consider the possibility that the other homogeneous mechanism which had been found general for substitution at a saturated carbon atom, *viz.*, bimolecular nucleophilic substitution (S_N2), might, by an analogous specialisation, provide an alternative mechanism for the reactions of anionotropic systems. Speculations on these lines were first put forward by Hughes (*T. Faraday Soc.*, 1938, 34, 185). He pointed out that a bimolecular mechanism of substitution might lead not only to substitution of the ordinary type, S_N2, that is, without rearrangement of the anionotropic system, but also to substitution with rearrangement, S_N2', isomerisation being a special case of the latter. In either case, the essence of the mechanism would be that the displaced group separates as an anion only while (and only because) another anion is simultaneously undergoing covalent attachment, either to the same carbon atom (S_N2), or to the carbon atom at the other end of the unsaturated system (S_N2') :

suitable concentration, of a nucleophilic reagent. In order to distinguish between the two bimolecular reactions, S_N2 and S_N2', it is, of course, necessary to make a combined study of the kinetics and products of the reaction.

A search on these lines for mechanism S_N2' was first undertaken by Catchpole and Hughes, who studied the reactions of α- and γ-methylallyl chlorides in ethyl alcohol, first in the absence of sodium ethoxide, and secondly in the presence of considerable concentrations of sodium ethoxide (*T. Faraday Soc.*, 1941, **37**, 630 ; *J. Chem. Soc.*, 1948, 4). In the former case, they obtained first order reactions, which were not sensitive to small concentrations of added alkali, and were obviously pursuing the unimolecular mechanism ; and the products were mixtures of the isomeric ethoxy-compounds — mixtures of approximately the same composition no matter which chloro-compound was used initially. In the latter case, Catchpole and Hughes observed second order reactions, clearly indicating the operation of bimolecular mechanisms ; but now each chloride gave exclusively the corresponding ethoxy-compound : there was no rearrangement of the unsaturated system. Closely parallel results for the same pair of halides have been reported by Roberts, Young and Winstein (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2157 ; cf. Young and Andrews, *ibid.*, 1944, **66**, 421).

The indication of this work, that mechanism S_N2' has no reality would, if confirmed, have considerable theoretical importance, but the described test for it cannot be considered to be particularly delicate. It shows that, in the case studied, which was chosen for its favourableness to bimolecular mechanisms generally, reaction by mechanism S_N2' makes no detectable progress in the time required for reaction by mechanism S_N2 to proceed to completion. It is inherent in this type of experiment that, once reaction S_N2 is finished, no further opportunity for reaction S_N2' can be given. Now this is a weakness



$$W^- + RCHW' \cdot CH : CHR' \begin{cases} \nearrow RCHW \cdot CH : CHR' + W'^- \ (S_N2) \\ \searrow RCH : CH \cdot CHWR' + W'^- \ (S_N2') \end{cases} \qquad (XI)$$

In this scheme, as in scheme X, W^- is intended to denote any anion, not excluding W'^-.

Mechanisms of the general types shown in equations (X) and (XI) are distinguishable kinetically, and our knowledge of unimolecular and bimolecular substitution in general shows that mechanisms of either type can be caused to operate in favourable circumstances : such circumstances relate to the system, the solvent, and the absence, or presence in

which can be completely overcome by the use of the principle of the chemical indentity of isotopes. If we make W and W' in equations XI chemically identical, we shall secure that every substitution by mechanism S_N2 will replace the original compound by itself, so that it will continue to be available for conversion by mechanism S_N2', theoretically for ever, if necessary. Furthermore, by the use of a tracer technique, we shall be able to ascertain with what

frequency substitutions by mechanism S_N2 are taking place; and thus, if no detectable isomerisation takes place in an experiment occupying a given length of time, we shall be able to state how many half-lives of mechanism S_N2 fail to produce appreciable conversion by mechanism S_N2'. The practical limit to the severity of the test will be set by our ability to exclude mechanism S_N1, and of course, all irrelevant forms of chemical decomposition, —all side-reactions.

Work on these lines has been undertaken in the example of the conversion, or possible conversion, of α-methylallyl bromide into γ-methylallyl bromide in the presence of lithium bromide in acetone; and some preliminary results are available (unpublished experiments by B. D. England). The thermodynamic equilibrium between these bromides lies well over to the side of the γ-methyl-compound; and the reaction between the α-methyl-compound and isotopically labelled bromide ions proceeds readily in acetone at 30°, and is a reaction of the second order. It has been shown that the total rate of any isomerisation accompanying bromine exchange is not more than about 10^{-2} times the rate of bromine exchange without isomerisation. It is hoped further to refine this test, which already considerably strengthens our view that mechanism S_N2', is not normally available as a route for anionotropic change.

PART 3.

DISSYMMETRY BETWEEN THE MECHANISMS OF ELECTROPHILIC AND NUCLEOPHILIC SUBSTITUTIONS

By E. D. HUGHES and C. K. INGOLD

The results described in Parts I and 2 point to a lack of symmetry between those bimolecular mechanisms which are available for the exchange of ions in tautomeric systems: prototropic systems can exchange hydrogen ions with rearrangement by mechanism S_E2'; but anionotropic systems apparently cannot exchange anions with rearrangement by the corresponding mechanism S_N2'. We think that this difference signalises something quite fundamental for the general structure of organic chemistry. We connect it, indeed, with the broadest of all differences between the chemistry of saturated and unsaturated carbon, a difference which is responsible for the notable lack of correspondence between the reactions of the aliphatic and aromatic series.

If one surveys the general chemistry of saturated carbon, one cannot but be struck by the fact that the form of heterolytic substitution which is most prominent and typical is nucleophilic substitution: electrophilic substitution is, at best, difficult to realise. (Homolytic substitution is quite easily brought about, given the necessary reactive atoms or free radicals.) The chemistry of unsaturated carbon presents a different picture. Where additive reactivity is not too highly developed to enable substitution to be observed, notably with aromatic systems, the most typical and prevalent form of substitution is electrophilic substitution. And, where addition does occur, as to olefins, the reagents are typically electrophilic. Not to overstate the contrast, we also observed that, when unsaturated systems are terminated by a strongly electron-attracting atom or group, nucleophilic reactions may arise, for example, nucleophilic substitution in aromatic nitro-compounds, such as *p*-chloronitro-benzene, and nucleophilic additions to carbonyl compounds, as in the formation of cyanohydrins. (Homolytic substitution is possible with unsaturated compounds of all types.)

We suggest that this general distinction between the chemistry of saturated and unsaturated carbon has a stereoelectronic interpretation. It has been noted that a saturated carbon atom, that is, a carbon atom which possesses only σ-electrons, is fundamentally rather sensitive to nucleophilic reagents, but is much less sensitive to electrophilic reagents. All the valency electrons of such a carbon atom being mainly localised between two nuclei, are for that reason largely protected from electrophilic attack; and since their charge density is maximal along the lines of the geometrical bonds, they leave, between the bonds, regions of low electron density through which a nucleophilic reagent can make its approach towards the carbon nucleus. On the other hand, we have noted that an unsaturated carbon atom, that is, a carbon atom possessing

π-electrons, is less sensitive to nucleophilic reagents, and more so to electrophilic reagents. Since π-electrons are unprotected laterally to the plane of the adjacent atoms, they may be expected to be vulnerable to electrophilic reagents ; furthermore, they have their maximum charge density in just that direction in which, but for their presence, it would be sterically most natural for a nucleophilic reagent to approach the carbon nucleus. These, of course, are general considerations, subject to modification in special circumstances, such as the following. It is true in general that the carbon atomic nuclei of an olefinic or aromatic unsaturated system are in a protected position, between layers of -electron cloud ; but in the presence of a strong electron-attractor, such as the oxygen atom of a carbonyl group, or the nitro-group of an aromatic nitro-compound, the π-electronic layers may be displaced sufficiently towards the attractive centre to leave a carbon nucleus uncovered ; and when this happens we shall observe the nucleophilic reactions of addition and substitution to which reference has been made.

The manner in which these views arise as a generalisation of our findings in the field of tautomerism will be obvious. In prototropy, for example, in a system $H\overset{\alpha}{C} : \overset{\beta}{N}\cdot\overset{\gamma}{C}$, mechanism S_E2' requires an electrophilic reagent, a proton-donor, to deliver a proton to the γ-atom of the system : and that is a possible process, because the γ-atom, being unsaturated, has an external shell of π-electrons available to receive the proton. In anionotropy, on the other hand, for example in the system $Br\overset{\alpha}{C}\cdot\overset{\beta}{C} : \overset{\gamma}{C}$, mechanism S_N2' requires a nucleophilic reagent, in fact, an anion, to add itself to the γ-carbon atom ; and this is just what is cannot do, because the external shell of π-electrons interferes with such an addition.

Sir William Ramsay
and Ralph Forster Laboratories,
University College, London, W. C. I.

DISCUSSION

Professeur Bauer. — Une remarque seulement au sujet de l'ion H_3O^+. Pour concilier les faits d'expériences physiques et chimiques, on peut supposer que les ions H_3O^+ ont une durée de vie comparable à la période des vibrations infrarouges, de sorte que les bandes correspondantes soient si diffuses qu'on ne les aperçoive pas dans le spectre.

Cette durée de vie serait limitée par l'échange d'un proton entre deux molécules d'eau — et non par la libération d'un proton.

Docteur Glueckauf. — Je voudrais demander au Professeur Ingold si le fait que certaines réactions d'échange bien connues, par exemple celles entre l'iode et l'iodure de méthyle, sont catalysées énormément par l'addition de certains solvants, peut être expliqué par ces mécanismes électroniques ?

Professeur Coulson. — I should like to say that I am in complete agreement with the tentative suggestion made by Ingold to explain the differences betwen electrophilic and nucleophilic reactivity in conjugated molecules, and in saturated ones. Attack on a π- electron will be particularly easy because : (I) these electrons are less tightly bound than the σ- electron, and (II) they have a much more extended charge density, so that an approaching positive charge can reach them very easily ; on the other hand an approaching negative charge (nucleophilic reagent) will find considerable difficulty in penetrating the screen provided by these π- electrons. Such a distinction does not hold with saturated molecules, where there are no π- electrons, buto nly σ- ones, which are much more localised.

These is one point, however, which ought to be made. If (see diagram) a positive charge P approaches a π- electron cloud between atoms A+B, it will seriously distort the symmetry of the molecule. This means that the division of electron into σ and π, which depends on the existence of a plane of antisymmetry, will no longer hold. That is to say, these will be hybridisation of σ and π orbitals. This means that the account given by Ingold is a little too simple, but I see no reason why the conclusion to which his argument led, should be affected.

P.+

A B

M. Haïssinsky. — On pourrait peut-être répondre à la question de M. Glueckauf sur le rôle des solvants à l'aide de la remarque que vient de faire M. Coulson.

M. Daudel. — De façon générale, on pourrait penser que l'observation du Professeur Coulson explique les quelques exceptions que l'on observe par rapport à la règle, cependant très générale, que vient de démontrer le Professeur Ingold.

Pr. Ingold (en réponse à Dr. Glueckauf). — I have discussed entirely heterolytic reactions, and for them the solvent effects are clear and qualitatively predictable : they depend on the relative amount and localisation of electric charges in the initial and transition states. But the reaction of methyl iodide with iodine is probably only in some solvents heterolytic, whereas in others it is homolytic, involving radical chains, the solvent effects on which have never been clearly elucidated.

FREE VALENCE IN ORGANIC REACTIONS

by C. A. COULSON, Department of Physics, King's College, London

1. **Introduction.** — One of the factors governing the reactivity of conjugated organic molecules is the free valence at any particular atom of the molecule. According to the theory of molecular orbitals, this free valence measures the amount of unused bonding power of the atom. Thus, if atom r is bonded to its neighbours by a series of bonds whose mobile orders (or π bond orders) are p_{rs}, the total bonding of that atom (total bond number) is

$$(1) \qquad N_r = \sum_s p_{rs} + C_r$$

where C_r is the contribution from the basic σ bonds and is equal to the number of such bonds which terminate on atom r. For most applications of this work $C_r = 3$. In what follows we shall not be concerned with any possible variations in C_r, for it is well known that the characteristic reactivities of conjugated molecules are governed by the behaviour of their π electrons rather than their σ ones. The free valence at atom r is now defined as

$$(2) \qquad \text{F.V.} = N_{\text{max}} - N_r$$

where N_{max} is the greatest possible value of N for atoms of that species. For carbon it seems that

$$(3) \qquad N_{\text{max}} = 4.68 \ (*)$$

Values of N_{max} for other atoms, such as nitrogen, are not yet established. For that reason we shall find it simpler to work directly in terms of N_r rather than F.V.

It is true [1] that the free valence chiefly governs homolytic reactions such as those of free radicals ; and it is fairly well established that exchange reactions are predominantly heterolytic (or ionic). But no doubt free valence plays some part here as well and it is therefore desirable that we should understand the nature of the changes in free valence both from one molecule to another, and from one atom to another atom in the same molecule. In what follows, therefore, we shall :

(i) report some typical values of total bond number in molecules such as benzene, naphthalene and the polyene chains,

(ii) show how these values are changed if, in one of these molecules, we replace one atom by another, as for example, in changing from benzene to pyridine, from naphthalene to quinoline, or from butadiene to methyl-butadiene.

In these calculations we shall follow quite closely the general approach to this kind of problem originally introduced by Hückel and recently developed by the writer and Dr. Longuet-Higgins [2]. We shall refer to this latter paper as I.

2. **Method.** — Our notation is are follows : — (compare reference 2)

Ψ = a molecular orbital $= \Sigma C_r \varphi_r$,

where φ_r = an atomic p_z orbital on nucleus r.

H = effective Hamiltonian for one of the mobile electrons.

$H_{rs} (= \beta_{rs})$ = resonance integral between atoms r and s.

H_{rr} = coulomb integral for atom r.

H_{cc} = coulomb integral for a carbon atom in benzene.

$\alpha_r = H_{rr} - H_{cc}$ = coulomb term for atom r.

$\varepsilon = E - H_{cc}$ = energy of a mobile electron relative to carbon.

Then the secular determinant is

$$(4) \qquad \Delta(\varepsilon) \equiv \begin{vmatrix} \alpha_1 - \varepsilon & \beta_{12} & \beta_{13} & \\ \beta_{21} & \alpha_2 - \varepsilon & \beta_{23} & \cdots \\ \cdots & & & \end{vmatrix} = 0$$

(*) Note added in proof. Mr. W. E. Moffitt has just shown that the great est possible value of N_{max} in carbon is 3 + N3 = 4.73. This only occurs in the hypothetical molecule $C(CH_2)_3$ 4.68 seems to be the largest value for molecules which are not free radicals.

*

It will be seen that we have neglected all overlap integrals, putting

(5) $$\begin{cases} \int \varphi_r \varphi_s dv = 0 & r \neq s \\ \quad = 1 & r = s \end{cases}$$

We shall also suppose that the only non-vanishing β_{rs} are those between neighbouring atoms, and we shall then put all of them equal ; *i. e.*,

(6) $$\begin{cases} \beta_{rs} = 0 & r \text{ and } s \text{ not neighbours} \\ \quad = \beta & \text{for all pairs of neighbours} \end{cases}$$

It has been shown in I, equation 35, that with these definitions, the mobile bond order p_{rs} is given by the contour integral

(7) $$p_{rs} = (-1)^{r+s+1} \frac{1}{\pi i} \oint \frac{\Delta_{r,s}(z)}{\Delta(z)} dz$$

in which z is a complex variable, and the path of integration is the contour γ in figure 1. This is an

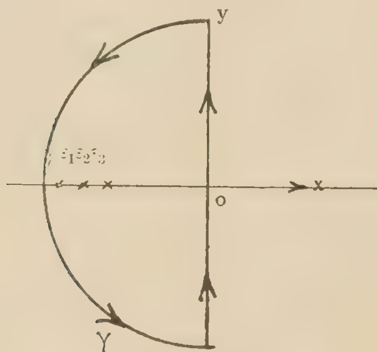


Fig. 1.

infinite semi-circle together with the y axis, and it includes all the points $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ corresponding to the occupied orbitals. These points are the roots of $\Delta(z) = 0$: they are all real and, of course, they are the poles of the integrand in (7). $\Delta_{r,s}(z)$ denotes the secular determinant (4) in which the r'th row and the s'th column have been removed.

In a similar way (I, equation 38) the total mobile charge q_r on atom r is given by the integral

(8) $$q_r = -\frac{1}{\pi i} \oint \left\{ \frac{\Delta_{r,r}(z)}{\Delta(z)} \right\} dz.$$

We are now able to give a corresponding formula for N_r. In fact, from (7) it follows that

$$N_r = C_r + \sum p_{rs} = C_r - \frac{1}{\pi i} \oint \frac{\Sigma(-1)^{r+s}\Delta_{r,s}(z)}{\Delta(z)} dz$$

But if we expand Δ in terms of its r'th row we see that

$$\beta\Sigma(-1)^{r+s}\Delta_{r,s}(z) + (\alpha_r - z)\Delta_{r,r}(z) = \Delta(z).$$

So

(9) $$N_r = C_r - \frac{1}{\pi i \beta} \oint \frac{(z - \alpha_r)\Delta_{r,r}(z) + \Delta(z)}{\Delta(z)} dz.$$

If we make use of (8) we can write this

(10) $$N_r = C_r - \frac{q_r \alpha_r}{\beta} - \frac{1}{\pi i \beta} \oint \frac{z\Delta_{r,r}(z) + \Delta(z)}{\Delta(z)} dz$$

For hydrocarbon molecules $\alpha_r = 0$ so that for these systems

(11) $$N_r = C_r - \frac{1}{\pi i \beta} \oint \frac{z\Delta_{r,r}(z) + \Delta(z)}{\Delta(z)} dz$$

Now in the equations (7), (8), (9), (11) only that part of the contour γ which lies along the y axis contributes to the integral, so that, for example, (9) could be written

(12) $$N_r = C_r - \frac{1}{\pi\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(iy - \alpha_r)\Delta_{r,r}(iy) + \Delta(iy)}{\Delta(iy)} dy$$

Despite its appearance, this integral gives a purely real result. It enables us, if necessary, to determine any N_r without precise solution of the secular determinant and without the need to calculate any of the individual bond orders p_{rs}. If an accuracy not exceeding 1 in 1000 is required, this integration may be made by standard numerical methods without difficulty. $\Delta_{r,r}$ will be recognided as the secular determinant which represents that structure which remains when all trace of atom r has been obliterated from the original molecule.

3. **Examples.** — An example will make clear the use of (12). In benzene $C_r = 3$, and for each carbon atom r,

$$\alpha_r = 0$$
$$\Delta(z) = (z^2 - \beta^2)^2(z^2 - 4\beta^2)$$
$$\Delta_{r,r}(z) = z(z^2 - \beta^2)(z^2 - 3\beta^2)$$

So $$N_r = 3 - \frac{1}{\pi\beta} \int_{-\infty}^{\infty} 1 - \frac{y^2(y^2 + \beta^2)(y^2 + 3\beta^2)}{(y^2 + \beta^2)^2(y^2 + 4\beta^2)} dy$$

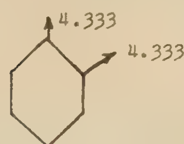
$= 4\,{}^1/_3$, as in soon seen for this molecule on account of the fact that each mobile bond order is 2/3.

For ethylene, the two carbons have N = 4.

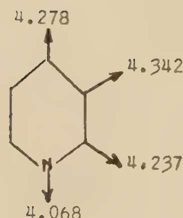
For butadiene, the two end carbons have N = 3.894 and the two central ones have N = 4.341. These values have been used by Coulson and Longuet-

HIGGINS (3) to explain the catalytic activity of a metal surface in polymerising this molecule.

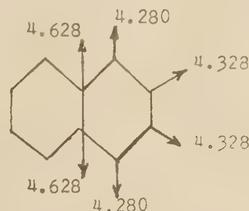
Values of N for the atoms of pyridine, naphthalene and quinoline are shown in figure 2, where they are quoted from reference 3.



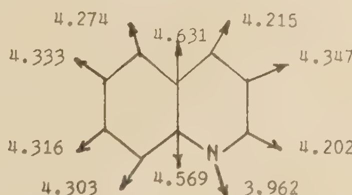
benzene



pyridine



naphthalene



quinoline

Fig. 2. — Total bond numbers.

The close parallelism between the values shown above for the hydrocarbons with those obtained using the alternative valence-bond type of approximation has already been discussed by COULSON and P. and R. DAUDEL (4). We shall not therefore do more than refer to it here.

4. **Perturbations.** — We now turn to the second half of the programme that we outlined on page 1. Suppose that the coulomb term α_s of atoms is changed. This may be thought of as arising from a gross alteration such as replacing CH of benzene by N to give pyridine. Or it may arise from a much smaller distortion such as replacing H in butadiene by Cl. The question that we ask is : how are the bond numbers N_r affected by the change ?

The answer is found from (9). For $\delta N_r \simeq \frac{\partial N_r}{\partial \alpha_s} \delta\alpha_s$ and by directdi fferentiation it follows that, when $r \neq s$,

$$\frac{\partial N_r}{\partial \alpha_s} = \frac{1}{\pi i \beta} \oint (z - \alpha_r) \left\{ \frac{\Delta_{rs,rs}\Delta - \Delta_{r,r}\Delta_{s,s}}{\Delta^2} \right\} dz$$

In this expression $\Delta_{rs,rs}$ denotes the determinant which remains when the r 'th and s 'th rows and also the r'th and s' th columns are struck out of Δ. Using Jacobi's theorem for the adjugate to a determinant, we find

$$(13) \qquad \frac{\partial N_r}{\partial \alpha_s} = \frac{1}{\pi i \beta} \oint (z - \alpha_r) \left(\frac{\Delta_{r,s}}{\Delta} \right)^2 dz.$$

The symmetry of this result shows that if $\alpha_r = \alpha_s$, so that atoms r and s are of the same kind,

$$(14) \qquad \frac{\partial N_r}{\partial \alpha_s} = \frac{\partial N_s}{\partial \alpha_r}$$

Therefore we have the theorem : a given change in atom r produces the same change in the free valence at atom s, as a similar change in atom s would have produced at r. This is another example of the mutual relationships more fully discussed in I.

Equation (13) may be written

$$(15) \qquad \frac{\partial N_r}{\partial \alpha_s} = \frac{1}{\pi \beta} \int_{-\infty}^{\infty} (iy - \alpha_r) \left(\frac{\Delta_{r,s}(iy)}{\Delta(iy)} \right)^2 dy$$

For hydrocarbons $\alpha_r = 0$ and if, as is almost always the case, the « starring process » of COULSON and RUSHBROOKE (5) can be carried out, $\{\Delta_{r,s}(z)/\Delta(z)\}^2$ is an even function of z. Consequently $\frac{\partial N_r}{\partial \alpha_s} = 0$, and we deduce the theorem : in a normal hydrocarbon molecule N_r is stationary for small changes in α_s.

This is well illustrated in figure 2. For although the change from naphthalene to quinoline in the coulomb term for the nitrogen atom is very large, the changes in bond number are all quite small, except of course at the nitrogen atom itself.

The changes in N_r, such as they are, must be of the form $\delta N_r \simeq 1/2 \frac{\partial^2 N_r}{\partial \alpha_s^2} (\delta\alpha_s)^2$. By straightforward differentiation of (15) it follows that for a hydrocarbon

$$(16) \qquad \frac{\partial^2 N_r}{\partial \alpha_s^2} = \frac{2}{\pi i \beta} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y \Delta_{r,s}(iy) \Delta_{s,s}(iy)}{\Delta^3(iy)} dy.$$

These integrals are not zero, even for a hydrocarbon. But an interesting result for the special case of a linear, or chain, molecule may be seen from a study simply of their signs. It is not hard to see that in a polyene chain, if $r < s$,

$$(17)\quad \left\{\begin{array}{l} \Delta(z) = \{(-z)^n + \cdots\cdots\cdots\} \\ \Delta_{s,s}(z) = \{(-z)^{n-1} + \cdots\cdots\cdots\} \\ \Delta_{r,s}(z) = \beta^{s-r}\{(-z)^{n+r-s-1} + \cdots\cdots\} \end{array}\right.$$

and that only alternate powers of z (either all odd or all even) appear.

It is easily verified from (16) and (17) that if

$$(18)\quad \left\{\begin{array}{lll} r-s & \text{is odd, } \dfrac{\partial^2 N_r}{\partial^2\alpha_s^2} & \text{is } -ve \\ r-s & \text{is even, } \dfrac{\partial^2 N_r}{\partial^2\alpha_s^2} & \text{is } +ve. \end{array}\right.$$

This is another form of the law of alternating reactivity, which may be expressed in the following way : if in a linear hydrocarbon, we replace one atomic coulomb term by another different one, then the free valence at the adjacent carbons increases : and at subsequent atoms the free valence alternately increases and decreases. A similar law will hold locally in non-linear hydrocarbons : it may be shown to hold rigorously in the polyacene series and the para-polyphenyl series. It is probably true for all reasonable hydrocarbons, though the writer has not found a completely general proof. The cases shown in figure 2 illustrate this alternating law quite nicely, and they show also that even a change in electron affinity as great as that between CH and N has surprisingly little effect upon free valence other than in the immediate neighbourhood of the changed atom.

Equations (13), (15) and (16) do not apply for $r = s$. They have to be replaced by :

$$(19)\quad \frac{\partial N_r}{\partial \alpha_r} = \frac{1}{\pi i\beta}\oint \frac{\Delta_{r,r}(z)}{\Delta^2(z)}\{\Delta(z) + (z-\alpha_r)\Delta_{r,r}(z)\}\,dz.$$

$$(20)\quad \frac{\partial^2 N_r}{\partial \alpha_r^2} = -\frac{2}{\pi i\beta}\oint \frac{\Delta^2_{r,r}(z)}{\Delta^3(z)}\{\Delta(z) + (z-\alpha_r)\Delta_{r,r}(z)\}\,dz$$

For hydrocarbons, $\dfrac{dN_r}{d\alpha_r} = 0$ and

$$(21)\quad \frac{\partial^2 N_r}{\partial \alpha_r^2} = -\frac{2}{\pi i\beta}\oint \frac{\Delta^2_{r,r}(2)}{\Delta^3(z)}\{\Delta(z) + z\Delta_{r,r}(z)\}\,dz.$$

A careful study of (21), which we shall not reproduce here, shows that $\partial^2 N_r/\partial\alpha_r^2$ is negative. This means that whatever the change we may make in atom r, the total bond number N_r diminishes. Figure 2 illustrates this for pyridine and quinoline.

There are two comments to be made regarding the quantities $\partial^2 N_r/\partial\alpha_s^2$ which we have just used in order to infer the changes induced in N_r of a hydrocarbon molecule when α_s is altered. The first, which follows from (16), is that there is no mutual character about them, as there is about $\partial N_r/\partial\alpha_s$. For it is obvious that in general.

$$(22)\quad \frac{\partial^2 N_r}{\partial \alpha_s^2} \neq \frac{\partial^2 N_s}{\partial \alpha_r^2}$$

The second is that the changes in N_r due to two changes in coulomb terms $\partial\alpha_s$ and $\partial\alpha_t$ are not additive. The additive property would hold only if $\partial^2 N_r/\partial\alpha_s\partial\alpha_t$ were zero. But, in fact,

$$(23)\quad \frac{\partial^2 N_r}{\partial\alpha_s\partial\alpha_t} = -\frac{2}{\pi i\beta}\oint \frac{\Delta_{r,s}\Delta_{s,t}\Delta_{t,r}}{\Delta^3}\,z\,dz$$

It is easily verified that for a hydrocarbon molecule for which the « starring process » ([5]) is possible, this integral vanishes only if two of the atoms are starred and one unstarred, or vice versa. It is also clear from (23) that there is a mutual relationship

$$(24)\quad \frac{\partial^2 N_r}{\partial\alpha_s\partial\alpha_t} = \frac{\partial^2 N_s}{\partial\alpha_t\partial\alpha_r} = \frac{\partial^2 N_t}{\partial\alpha_r\partial\alpha_s}.$$

5. **Calculations for benzene and butadiene.** — We show in table 1 the values of $\dfrac{\partial^2 N_1}{\partial\alpha_r^2}$ for $r = 1, 2, 3, 4$ in benzene. This molecule, being a hydrocarbon that can be « starred », is such that all the first order differential coefficients $\partial N_1/\partial\alpha_r$ are identically zero.



Fig. 3. — Numbering system in benzene & butadiene.

The numbering of the atoms is the conventional one shown in figure 3. It will be noticed that the signs of the quantities follow the rule established in (18). It will also be noticed that the coefficient for the meta-position ($r = 3$) is much smaller than any of the others : here is another illustration of the fact that influences are propagated around the ring in a decreasing order of magnitude ortho > para > meta. There is, indeed, a close similarity between the values of $\partial^2 N_1/\partial\alpha^2$ and $\beta\pi_{1,r}$, shown in the third row of the table : $\pi_{1,r}$ is the mutual atom—atom polarisability of atoms 1 and r, and as Coulson and Longuet-Higgins ([3]) have shown, it is this quantity that controls the heterolytic reactivity of different centres.

In the case of mono-substituted benzenes, therefore, both heterolytic and homolytic reactivity vary similarly from atom to atom.

TABLE 1.

Values of $\partial^2 N_1/\partial\alpha_r^2$ *and* $\pi_{1,r}$ *for benzene.*

r =	1	2	3	4
$\beta^2 \frac{\partial^2 N_1}{\partial\alpha_r^2}$	$-\frac{139}{648}$	$-\frac{55}{648}$	$\frac{5}{648}$	$-\frac{19}{648}$
$\beta\pi_{1,r}$	$\frac{43}{108}$	$-\frac{17}{108}$	$\frac{1}{108}$	$-\frac{11}{108}$

TABLE 2 (*a*)

Values of $\frac{\partial^2 N_r}{\partial\alpha_s^2}$ *for butadiene*

(in units of $1/100\sqrt{5}\beta^2$*)*

s =	1	2	3	4
r = 1	— 79	— 34	6	— 19
2	51	— 51	— 11	9
3	9	— 11	— 51	51
4	— 19	6	— 34	— 79

TABLE 2 (*b*)

Values of $\pi_{r,s}$ *for butadiene (in units of* β^{-1}*)*

s =	1	2	3	4
r = 1	0,626	— 0,402	0,045	— 0,268
2	— 0,402	0,402	— 0,045	0,045
3	0,045	— 0,045	0,402	— 0,402
4	— 0,268	0,045	— 0,402	0,402

Similarly in table 2 (*a*) we show the values of $\partial^2 N_r/\partial\alpha_s^2$ and in table 2 (*b*) the values of $\pi_{r,s}$ for butadiene. Just as in the case of benzene, it will be noticed that the two sets of values have a close similarity, extending both to magnitude and sign (except for the unexpected negative sign for $\partial^2 N_r/\partial\alpha_r^2$). We may presume that this similarity will be found in other molecules for which we have not made any calculations. This fact, which shows that the homolytic and heterolytic reactivities of different parts of a conjugated molecule are often in a roughly constant ratio, suggests that there are occasions when we may speak of « the reactivity of this or that part of the molecule » in an absolute as well as a relative sense. This conclusion is at first a little surprising.

Finally, we would draw attention to the remarkably low values both for $\pi_{r,s}$ and $\partial^2 N_r/\partial\alpha_s^2$ in benzene as well as in butadiene, when atoms r and s are next-but-one to each other (metapositions in benzene). It seems to be extremely difficult to influence either the total charge or the free valence at these particular distances.

RÉFÉRENCES

(1) C. A. COULSON. — *Trans. Faraday Soc.* (in the press).

(2) C. A. COULSON and H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc. A.*, **191**, 39, 1947; **192**, 16, 1947; **193**, 447, 456, 1948.

(3) C. A. COULSON and H. C. LONGUET-HIGGINS. — *La Revue Sci.* **85**, 929, 1947.

(4) C. A. COULSON, P. and R. DAUDEL. — *La Revue Sci.*, **85**, 29, 1947.

(5) C. A. COULSON and G. S. RUSHBROOKE. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **36**, 193, 1940.

DISCUSSION

M. Pullman. — L'exposé du Pr COULSON, qui a su nous donner dans un schéma très condensé et néanmoins extrêmement précis, une image des derniers développements de la théorie des orbitales moléculaires dans ses applications à la chimie organique, développements dont il est en grande partie, l'auteur, peut paraître quelque peu abstrait aux expérimentateurs. En effet, comme il l'a lui-même remarqué, la notion de valence libre, sur la signification de laquelle il a essentiellement insisté, n'intervient d'*une façon directe* que dans des réactions radicalaires, peu fréquentes dans le domaine des échanges isotopiques. Il ne faut toutefois pas oublier que cette notion, qui paraît prendre une importance fondamentale, intervient *indirectement* dans la détermination des principaux facteurs gouvernant l'étude des réactions d'échange en chimie organique. J'ai eu déjà l'occasion d'en parler plus longuement dans mon propre exposé et je rappellerai donc ici seulement que la notion de valence libre est un précieux auxiliaire dans l'établissement des règles générales définissant le mode de jonction des substituants au squelette hydrocarboné et dans l'établissement des règles générales de la poreusabilité de molécules organiques par l'approche d'agents extérieurs. Elle détermine donc, d'une façon indirecte, les éléments essentiels, statiques et dynamiques, intervenant dans l'étude des réactions d'échange isotopiques en chimie organique. Tous ceux qui font des réactions d'échange dans le domaine complexe de composés organiques trouveront, dans la notion de la valence libre, un précieux auxiliaire pour l'interprétation et la précision de faits expérimentaux.

Pr Bauer. — Y a-t-il moyen de donner une raison intuitive de la loi d'alternance des signes des perturbations le long d'une chaîne aromatique ?

Pr Coulson. — Professor Bauer has asked if there is any intuitive reason for the alternation in sign of perturbations along a conjugated chain. It does not seem possible to give a simple physical picture of all the different types of perturbation that occur ; some of them seem to be too subtle to be adequately explained in any elementary manner. But it is possible to provide an elementary account of the variations of bond order that occur when, for example, the electron affinity (or coulomb) term of one atom is changed. We make use of

the idea of a total bonding power of an atom ; if this total bonding power is effectlvety constant, then an increase in the bond order of one of its bonds will imply a decrease in the bond orders of any other bonds which terminate on this atom.

Suppose that in the long chain shown in the diagram, the electron affinity of atom A is increased. This means that more charge will flow towards this atom. This charge will mostly come from the region of the bonds, such as A-B, which terminate on A. As a result, less charge is available for formation of the bond A-B. This bond order therefore decreases. Now according to the idea of total bonding power of atom B, since the bond A-B is reduced in order, that of bond B-C must be increased. In a similar way the bond order of C-D is decreased, and in this way we explain the alternating changes that take place. All these effects are « relayed » with gradually decreasing intensity, so that the changes of bond order decrease as we move away from the origin of the perturbations, which was atom A.



CONCLUSIONS GÉNÉRALES

par M. le Professeur G. HEVESY.

Mesdames, Messieurs,

Je pense bien interpréter un sentiment commun à tous en disant que ce colloque, qui a donné une occasion unique aux savants de différents pays de se rencontrer et de discuter ici quelques aspects fondamentaux du problème des applications des isotopes comme indicateurs, a été un grand succès et nous a offert l'occasion d'entendre un grand nombre d'exposés fort intéressants et stimulants. Ce succès est très certainement dû aux efforts combinés du Centre National de la Recherche Scientifique de France, d'une part, et des organisateurs, Mme Irène Joliot-Curie, MM. Haïssinsky, Daudel et Süe, de l'autre.

Nous avons entendu à la première séance l'exposé de M. Pauling. L'expérimentateur est toujours intéressé aux théories et aux différents points de vue qu'elles apportent. Un premier point de vue est celui que l'on peut qualifier de philosophique et qui se soucie de rassembler et coordonner les faits qui doivent constituer l'unité de la Science. L'exposé de M. Pauling apporte un nouveau chapitre de chimie théorique à l'ensemble de ses beaux travaux qui ont connu un si grand succès. L'expérimentateur est aussi intéressé par un autre aspect de la théorie et attend d'elle un critère de prévision de faits nouveaux. Les conditions qui régissent l'échangeabilité des atomes sont tellement compliquées, qu'il n'est pas possible actuellement de prévoir, dans la majorité des cas, les résultats à attendre. Mais il est incontestable que le temps viendra où la Science disposera d'un outil théorique assez complet pour répondre à toutes nos exigences.

M. Pullman nous a ensuite conduit dans le vaste domaine de la chimie organique et nous a montré, entre autres, comment la liaison carbone-halogène est le facteur essentiel dans l'échange faisant intervenir de petites molécules, et le rôle de la polarisabilité dans le cas des grosses molécules.

M. Sugden n'ayant pu être parmi nous, M. Haïssinsky nous donna une présentation claire de son exposé en collaboration avec M. Evans, qui constitue la suite de travaux depuis longtemps poursuivis dans son laboratoire. C'est là une belle démonstration de l'importance de l'application des indicateurs isotopiques à l'étude des électrolytes. Comme M. Haïssinsky l'a fait observer, le travail de MM. Sugden et Evans montre qu'il est maintenant possible d'étendre le domaine d'investigation sur la théorie de Debye et Hückel à des concentrations très faibles, non accessibles auparavant.

Si, pour ceux d'entre nous qui ont vécu le développement de la radioactivité depuis ses débuts, la découverte de la radioactivité artificielle apparaît comme un miracle, celle de la fission en est un deuxième. Dans sa conférence M. Coryell a en effet traité un nouveau chapitre de la chimie nucléaire, qu'on peut intituler : « la Chimie des produits de fission ». Quoique ces phénomènes ne soient pas encore bien élucidés et puissent être fortement influencés par un grand nombre de facteurs connus ou inconnus, les résultats acquis montrent qu'une grande importance doit être assignée à l'acte primaire de naissance. Comment s'empêcher de faire cette comparaison : l'état de notre santé dépend sans doute d'un grand nombre de facteurs constituant ce qu'on appelle les conditions extérieures, mais le facteur le plus décisif est certainement la nature et la résistivité du chromosome hérité qui est la cause déterminante. Certains faits que M. Coryell nous a signalés ne seraient-ils pas analogues aux effets chromosomiques ? Quand il s'agit de longévité en effet, il n'est pas facile de déterminer la part respective des facteurs extérieurs comparativement à celle du facteur chromosomique, mais, dans les cas discutés par M. Coryell, une telle détermination sera sans doute possible dans l'avenir.

Aux débuts de la radioactivité artificielle, la méthode de Szilard-Chalmers joua un rôle important pour la préparation et la concentration des éléments radioactifs. Cette importance, toujours assez grande, s'est trouvée atténuée ces dernières années par le développement rapide des accélérateurs et des piles. Mais on ne saurait méconnaître l'importance de plus en plus grande de cette méthode dans l'étude des échanges et la synthèse des composés organiques

marqués. Le grand nombre de communications qui ont été présentées à ce sujet en témoigne. Dans cet ordre d'idées, M. Süe nous a donné des résultats précis sur la formation d'As^{III} et As^{V} au cours de l'irradiation de différents sels de ce métal. MM. Süe et Kayas ont trouvé une relation très intéressante entre la constitution des ions complexes et le rendement de l'effet Szilard-Chalmers dans le cas du cobalt.

M. Daudel et ses collaborateurs nous ont ensuite montré l'importance des indicateurs radioactifs dans l'étude de l'isomérie nucléaire illustrée par de beaux exemples.

L'importance de l'effet Szilard-Chalmers dans la détermination du rendement des réactions (α, n) a été le sujet développé ici par M. Broda, qui nous a décrit une méthode précise pour cette importante détermination. Il nous a ensuite communiqué ses résultats sur l'influence de la variation de l'énergie des neutrons sur l'effet Szilard-Chalmers, sujet qui présente des ressemblances avec celui traité par M. Coryell. Ici encore l'avenir nous apportera la réponse exacte.

M. Kamen et ses collaborateurs nous ont présenté des problèmes d'une grande importance au point de vue de la chimie physique classique, concernant les équilibres. Il est bien regrettable que M. Kamen n'ait pu exposer lui-même devant nous ce problème. Le chemin ouvert par M. Kamen peut être exploité avec beaucoup de profit et répondre à plusieurs vœux des physico-chimistes.

Après toutes ces discussions sur les échanges en phase homogène, c'était un rafraîchissement d'entendre la conférence de M. Paneth, qui nous a donné un aperçu de ses recherches classiques sur la détermination des plages actives des surfaces et sur l'importante question de la précipitation des radioéléments par les entraîneurs, nous montrant la grande complexité de ce phénomène. M. Paneth nous a convaincus qu'avec le petit nombre des isotopes radioactifs naturels, on peut déjà arriver à des résultats de haute importance. M. Prettre a fait ressortir l'importance des résultats de M. Paneth pour les phénomènes si intéressants de la catalyse. Ces travaux de M. Paneth, inaugurés il y a un quart de siècle environ, ont aujourd'hui la même actualité que s'ils étaient d'hier.

La contre-partie du sujet traité par M. Paneth est celui présenté par M. Haïssinsky qui a étudié l'interaction entre les surfaces métalliques et les ions du métal. Comme il l'a montré dans un grand nombre de cas étudiés, ce comportement diffère beaucoup de celui des sels cristallisés. Dans ce dernier cas, il est souvent impossible d'avoir un échange s'étendant à une seule couche, tandis que dans le cas des métaux on observe un échange faisant intervenir un grand nombre de couches moléculaires. M. Haïssinsky et ses collaborateurs ont étudié tous les aspects de la question d'une façon vraiment remarquable. Ils ont en particulier mis en évidence la grande importance de l'anion tant sur la vitesse des échanges que sur les chaleurs d'activation.

Dans une autre conférence M. Haïssinsky a, aussi, traité d'une manière approfondie les relations entre les processus d'échange et les phénomènes électrochimiques. Il nous a montré des analogies entre les phénomènes d'échange entre métaux et ions en solution, d'une part, et les échanges dans les systèmes d'oxydo-réduction, d'autre part, notamment en ce qui concerne la réversibilité et le rôle des catalyseurs.

Les deux dernières conférences, celles de M. Coulson et de M. Ingold et ses collaborateurs, nous ramènent dans le domaine de la chimie organique.

M. Coulson nous a montré comment on peut utiliser les indicateurs isotopiques pour la détermination de la valence libre dans les molécules organiques.

La question compliquée de la rupture hétérolytique de la liaison est remarquablement simplifiée par l'étude de la substitution entre atomes isotopiques. M. Ingold est le premier qui s'est occupé de l'application du deutérium dans les échanges des composés organiques et, avec ses collaborateurs, il a enrichi les résultats que lui-même avait obtenus auparavant et qui sont d'une importance particulière pour la chimie organique.

C'est la première fois que l'on a assisté à une conférence internationale sur l'application des indicateurs isotopiques et nous sommes particulièrement heureux que cette conférence ait eu lieu dans cet Institut, qui a vu naître la découverte de la radioactivité artificielle. C'est une heureuse et très juste idée de tenir cette conférence ici, car c'est d'ici que nous est venue la possibilité de l'application des isotopes radioactifs de presque tous les éléments pour les recherches de notre discipline scientifique.

Le Gérant : M. Chatelet.

Imprimé par R. Bussière à Saint-Amand (Cher), France — 25-1-1949

Dépôt légal : 1er trimestre 1949.

Viennent de paraître
les comptes rendus du 7e Conseil de l'Institut
International de Chimie SOLVAY

LES ISOTOPES

Rapports et discussions de :

MM. JOLIOT-CURIE (Paris)
BAINBRIDGE (New-York)
INGOLD (Londres)
de HEMPTINE (Louvain)
PANETH (Durham)
LANGSETH (Copenhague)
CALVIN (Californie)
de HEVESY (Stockholm)
RITTENBERG (New-York)

1 vol. in-8°, 400 pages et 35 figures. Broché : **400** *fr. belges. Relié :* **450** *fr. belges,*

STOOPS, Éditeur (BRUXELLES) 1948.

Imprimerie R. Bussière, Saint-Amand-Montrond (Cher).